

Dissertation zum Thema

Elektronische und strukturelle Untersuchung thermoelektrischer Hochtemperaturoxide

angefertigt am
Lehrstuhl für Experimentalphysik IV der Universität Augsburg
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
M.Sc. Alfred Grießer

Augsburg, September 2016



Erster Gutachter : apl. Prof. Dr. Helmut Karl
Zweiter Gutachter : Prof. Dr. Achim Wixforth

Tag der mündlichen Prüfung 17.02.2017

Für STELLIRO

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	5
2.1	Theorie der Thermoelektrik	5
2.1.1	Seebeck-Effekt	5
2.1.2	Boltzmann-Transport-Gleichung	8
2.1.3	Heikes-Gleichung	14
2.1.4	Peltier-Effekt	15
2.1.5	Thomson-Effekt	16
2.1.6	Figure of Merit	17
2.1.7	Power Factor	17
2.1.8	Thermoelektrischer Generator	18
2.1.9	Vergleich von Bulk- und Dünnschichtkonzepten	20
2.2	Strategien zur Optimierung thermoelektrischer Materialien	22
2.2.1	Optimierung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit	22
2.2.2	Optimierung der Wärmeleitfähigkeit	24
2.3	Thermoelektrische Oxide	27
2.3.1	Aktueller Stand der Forschung	27
2.3.2	Das Materialsystem $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$	29
2.3.3	Das Materialsystem $Ca_3Co_4O_9$	33
2.4	Substrate für heteroepitaktisches Wachstum	39
2.4.1	YSZ/Si	39
2.4.2	Ir/YSZ/Si	42
3	Dünnschichtsynthese	45
3.1	Elektronenstrahlverdampfen	45
3.2	Sputtern	46

3.3	Pulsed Laser Deposition	47
3.3.1	Aufbau der Depositionskammer	50
3.3.2	Targetherstellung	52
3.3.3	Substratpräparation	55
4	Analytische Methoden	57
4.1	Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED	57
4.1.1	RHEED-Beugung	58
4.1.2	RHEED-Intensitätsoszillationen	62
4.1.3	Wachstumsmodi	65
4.2	Atomic Force Microscopy: AFM	67
4.3	Röntgendiffraktion: XRD	68
4.3.1	Grundlagen der Beugung am Kristall	69
4.3.2	Röntgenapparaturen	71
4.4	Rutherford Backscattering Spectroscopy: RBS	75
4.5	Transmissionselektronenmikroskopie: TEM	78
4.6	Rasterelektronenmikroskopie: REM	80
4.7	High Temperature Seebeck: HTS	82
5	Ergebnisse	85
5.1	Wachstum von $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ -Schichten	87
5.1.1	Homoepitaxie von $SrTiO_3$	87
5.1.2	Heteroepitaxie von $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ auf $SrTiO_3$	88
5.1.3	Wachstum von $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ auf Ir/YSZ/Si	96
5.1.4	Elektrische Widerstandsmessungen	101
5.1.5	Diskussion der Ergebnisse: Schichtwachstum von $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$	103
5.2	Schichtwachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf kubischem YSZ/Si	106
5.2.1	Optimierung der Prozessparameter	106
5.2.2	Epitaxieanalyse mittels REM, RBS, XRD, AFM und TEM	108
5.2.3	Modell für das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf YSZ/Si	120
5.2.4	RHEED-Wachstumsuntersuchungen von $Ca_3Co_4O_9$ auf YSZ/Si	121
5.2.5	Messungen thermoelektrischer Parameter	124
5.2.6	Diskussion der Ergebnisse: Schichtwachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf kubi- schem YSZ/Si	127
5.3	Epitaktisches Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf Ir/YSZ/Si	130
5.3.1	Strukturelle Eigenschaften von $Ca_3Co_4O_9$ auf Ir/YSZ/Si	130
5.3.2	Modell für das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf Ir/YSZ/Si	137

5.3.3	Elektrische Widerstandsmessungen von $Ca_3Co_4O_9$ auf Ir/YSZ/Si	138
5.3.4	Diskussion der Ergebnisse: Schichtwachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf kubi- schem Ir/YSZ/Si	141
5.4	Hochtemperatur All-Oxide Thermogenerator	144
5.5	Weitere Ergebnisse: Schichtwachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf tetragonalem YSZ/Si	146
6	Zusammenfassung	159
7	Danksagung	165
8	Lebenslauf des Autors	167
	Literaturverzeichnis	168

Kapitel 1

Einleitung

Steigende Energiekosten und die zunehmende Verknappung wertvoller fossiler Brennstoffe sind ein allgegenwärtiges Thema in den Medien und politischen Debatten. Insbesondere die ökologische Brisanz dieses Themenkomplexes – Stichwort CO_2 -basierte Erderwärmung und deren Folgen – erfordert verstärkte Bemühungen bei der Erforschung alternativer Energiequellen.

Ein jährlicher Energieverbrauch von derzeit 12.928 Millionen Tonnen Öleinheit (ca. 540 EJ) weltweit [1] bzw. 13.077 PJ/ Deutschland [2] und die Aussicht auf steigende Kennwerte infolge des rasanten globalen Bevölkerungswachstums, sind ohne die Entwicklung nachhaltigerer Energieerzeugungssysteme mit kaum abschätzbaren Folgen für Mensch und Umwelt verbunden. Bewährte konventionelle Energieträger wie Braunkohle, Steinkohle, Kernenergie, Erdgas und Mineralöl decken bisher zu 88.1% den Primärenergieverbrauch der Bundesrepublik. Lediglich 11.9% des Gesamtverbrauchs können aktuell durch alternative Energiequellen bestritten werden. So unumgänglich ein Ausbau dieses Sektors ist, so unwahrscheinlich scheint es, dass eine einzige, neuartige Form der Energiegewinnung die Energieproblematik der Zukunft lösen wird. Es ist eher vorstellbar, dass eine Vielzahl von Maßnahmen und Innovationen auf dem Gebiet der alternativen Energieversorgung sukzessive zur Reduzierung des Einsatzes konventioneller Energieträger führen kann.

Die Tatsache, dass bis zu 60% der fossilen Brennstoffe in Form ungenutzter Abwärme abgegeben werden, führte zu intensiven Bemühungen, diese Verluste im Rahmen einer zukunftsorientierten Energiegewinnung nutzbar zu machen. Eine vielversprechende Technologie ist in diesem Zusammenhang die Thermoelektrik. Gemäß der zugrundeliegenden Theorie entwickelt sich in jedem Festkörper, der einem Temperaturgradienten unterliegt, eine elektrische Spannung und umgekehrt verursacht jede angelegte Spannung einen Temperaturgradienten in einem Festkörper. Thermoelektrische Materialien zeichnen sich dadurch aus, dass dieser elementare Seebeck-Effekt stark genug ist, um aus Abwärme nutzbare elektrische Energie zu erzeugen

oder - alternativ - effiziente Peltierkühler herzustellen. [3]. Jahrelange Forschungsanstrengungen in diesem Bereich brachten unterschiedliche Materialsysteme mit hohem Figure of Merit, der ein direktes Maß der Effizienz eines Thermoelektrikums darstellt, hervor. Bekannte Vertreter dieser Materialklassen basieren jedoch typischerweise auf Schwermetallen und sind daher aus ökologischen Gründen nicht zielführend. Als weiterer gravierender Nachteil gilt ihre geringe Robustheit gegenüber hohen Temperaturen.

Thermoelektrische Materialien sind keine Primärerzeuger und eignen sich daher nicht als Allheilmittel zur Lösung der Energieproblematik, jedoch können sie als Abwärmenutzer zur Effizienzsteigerung und somit auch zu Ressourcenschonung beitragen, wie Croning B. Vining in seinem 2009 im Nature Materials Magazin veröffentlichten Kommentar darlegte. Vining [4] setzte sich kritisch mit den Einsatzmöglichkeiten thermoelektrischer Anwendungen in Bezug auf die Bekämpfung der Klimakrise auseinander und zeigte gleichzeitig die vielversprechenden Möglichkeiten der Thermoelektrik auf. Ein grundlegender Aspekt seiner Überlegungen war, thermoelektrische Energiegewinnung hinsichtlich der Größe der Baugruppe und ihrer Effizienz zu betrachten. Sind thermoelektrische Materialien und ihre Anwendungen für die Gewinnung hoher Leistung etablierten Systemen wie Solar Thermie oder Dampfmaschinen weit unterlegen, gewinnt ihre Effizienz mit Abnahme der Größe an Bedeutung. Wie Abbildung 1.1 zeigt, existiert ein Bereich, in dem Thermoelektrika hinsichtlich ihrer bei einem gewissen Leistungspegel – dieser korreliert mit der Bauteilgröße – erreichten Effizienz anderen Energieerzeugungsmaschinen deutlich überlegen sind. Diese nicht unbedeutende Nische im Mikro- und Milliwattbereich kann zukünftig von thermoelektrischen Generatoren besetzt werden. Als Beispiele seien hier die Versorgung von mp3 Abspielgeräten, Smartphones, Herzschrittmachern oder Uhren genannt. Aber auch an schwer zugänglichen Bereichen mit hohen Temperaturgradienten können Thermoelektrika ihre spezifischen Vorteile ausspielen. Trotz vergleichsweise geringer Effizienz kann der Einsatz von Thermoelektrika in bestimmten Bereichen also äußerst sinnvoll sein. Ein entscheidender Vorteil eines thermoelektrischen Generators kann beispielsweise dessen relativ geringes Gewicht sein. Des Weiteren sind keine beweglichen Teile erforderlich, es ist keinerlei Wartung nötig und die Lebensdauer eines derartigen Generators ist lang. Aus diesem Grund erforschen einige Automobilunternehmen die Möglichkeit, die Hitzeentwicklung in Abgassystemen durch thermoelektrische Materialien auszunutzen und auf diese Weise die Effizienz der Fahrzeuge zu steigern. Da nur etwa 25% des eingesetzten Treibstoffs tatsächlich für die Mobilität des Fahrzeugs verwendet wird, scheint dieser Lösungsansatz sehr vielversprechend zu sein. Nicht unerwähnt sollen sämtliche Anwendungsgebiete im Bereich der Raumfahrt bleiben. Beispiele hierfür sind sogenannte Radioisotopen Thermoelektrische Generatoren (RTGs), die im Rahmen des Energiegewinnungssystems bei den Voyager-, Galileo- oder Cassini-Missionen zum Einsatz kamen. [5, 6]

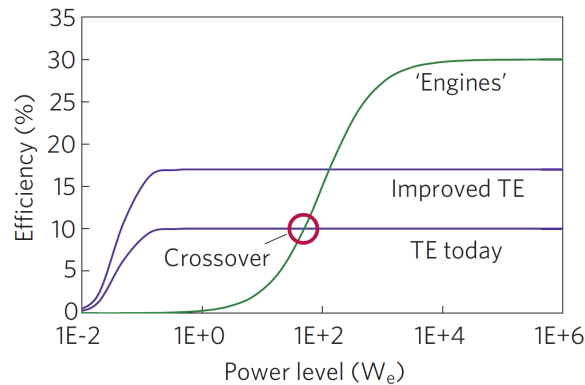


Abb. 1.1: Das Bild zeigt die Effizienz von Wärmekraftmaschinen im Vergleich zu thermoelektrischen Generatoren abhängig von ihrer Leistung. Unterhalb einer bestimmten Größe sind thermoelektrische Generatoren den konventionellen Generatoren überlegen (TE: Thermoelektrische Systeme, Engines: andere Energieerzeugungsmaschinen). [4]

Aufgrund der Überlegenheit thermoelektrischer Materialien im Hinblick auf Energiesysteme im niedrigen Leistungsbereich gewinnen Mikroelemente an Bedeutung. Jedoch gilt es auch hier zu differenzieren, welche Technologie für die Zukunft dieser Energieerzeugung am sinnvollsten erscheint. Die genauere Untersuchung von Oxiden ist in vielerlei Hinsicht als besonders erstrebenswert zu betrachten. Wie Abbildung 1.2 zeigt, ist das Vorkommen der Elemente, aus denen die Materialien $Ca_3Co_4O_9$ und $SrTiO_3$ bestehen, dem Vorkommen gängiger Thermoelektrika wie beispielsweise $CsBi_4Te_6$, Bi_2Te_3 oder Zn_4Sb_3 weit überlegen. Beide in dieser Arbeit untersuchten Materialien zeichnen sich durch geringe bis keine Toxizität aus. Insbesondere im Hinblick auf ökologische Gesichtspunkte ist diese Auswahl somit nahezu alternativlos [7, 8]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Herstellung funktionaler

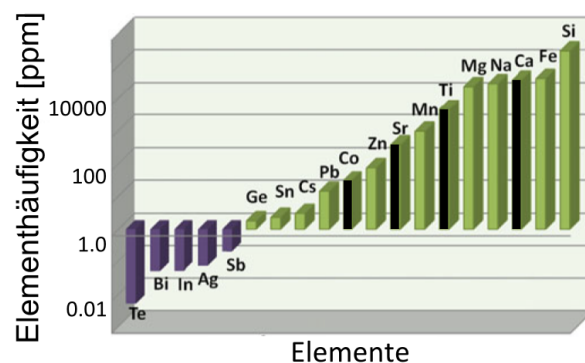


Abb. 1.2: Natürliches Vorkommen einiger ausgewählter Elemente, welche für thermoelektrische Systeme von besonderer Relevanz sind. [9]

Dünnschichtsysteme auf Basis thermoelektrischer Oxide mittels gepulster Laserablation durchgeführt. Da bei Dünnschichtsystemen die Substrate einen thermischen Kurzschluss verursachen können, wird die thermische Leitfähigkeit in dieser Arbeit nicht berücksichtigt. Diese Substratproblematik muss in Zukunft durch spezielle Strukturierungsmethoden aus der Halbleiterindustrie gelöst werden. Aufgrund der Tatsache, dass moderne thermoelektrische Generatoren aus n- und p-leitenden Materialpaaren bestehen, wurde versucht, beide Klassen zu berücksichtigen (siehe Abbildung 1.3). Aus diesem Grund sind sowohl Untersuchungen an dem potentiell vielversprechendsten n-typ Oxid $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$, als auch an dem p-typ Oxid $Ca_3Co_4O_9$ vorgenommen worden. Weitere Vorteile der untersuchten Oxide sind deren hohe chemische sowie eine hochtemperatur Stabilität, die vielen alternativen Materialklassen weit überlegen ist. Als Substratmaterialien kamen für $Ca_3Co_4O_9$ Siliziumwafer mit Deckschichten aus Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid und Iridium zum Einsatz. $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ -Filme wurden sowohl auf $SrTiO_3$ als auch auf Ir/ $SrTiO_3$ gewachsen. Zusätzlich wurde das Wachstum Niob-dotierter Strontiumtitanat-Schichten mithilfe eines eigens konzipierten RHEED-Systems in-situ charakterisiert.

Aufgrund der Komplexität des Themengebiets der Thermoelektrik werden zu Beginn dieser Arbeit wesentliche theoretische Grundlagen im Allgemeinen vorgestellt, ehe auf die spezifischen Eigenschaften der beiden untersuchten thermoelektrischen Oxide eingegangen wird. Auf dieses Kapitel folgen eine Vorstellung der speziell für diese Arbeit entwickelten Beschichtungsanlage sowie die Darstellung der wichtigsten Analysemethoden. Anschließend werden die im Zuge der Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse in einem Ergebniskapitel detailliert beschrieben, bevor die Arbeit mit einer Zusammenfassung und einem kurzen Ausblick abschließt.

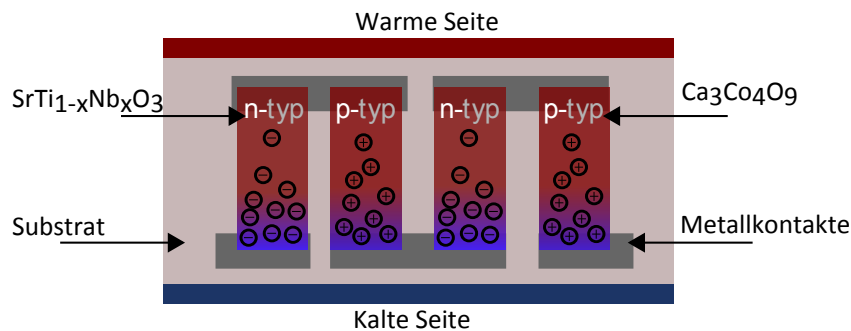


Abb. 1.3: Möglichkeit der Realisierung eines Dünnschichtthermogenerators. Auf dem Substrat werden in einem ersten Schritt Metallkontakte aufgebracht. Anschließend werden die verschiedenen thermoelektrischen Materialien $Ca_3Co_4O_9$ und $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ alternierend mittels gepulster Laserablation aufgewachsen.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

In den folgenden Abschnitten werden die theoretischen Grundlagen in Bezug auf die untersuchten thermoelektrischen Materialien Calciumcobaltoxid $Ca_3Co_4O_9$ und Niob dotiertes Strontiumtitanat $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ erläutert. Das Kapitel beginnt mit einer allgemeinen Einführung aller fundamentalen thermoelektrischen Effekte, bevor deren komplexe Zusammenhänge und Korrelationen im Hinblick auf die in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichtsysteme diskutiert werden. Im Anschluss daran werden die beiden relevanten Materialsysteme $Ca_3Co_4O_9$ und $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ vorgestellt und einem Vergleich mit herkömmlichen thermoelektrischen Materialien unterzogen, ehe auf das Wachstum dünner Schichten im Allgemeinen eingegangen wird. Schließlich werden die Substrate beschrieben und deren potentieller technischer Nutzen unter dem Gesichtspunkt der Anwendbarkeit erörtert.

2.1 Theorie der Thermoelektrik

Im Folgenden sollen zunächst die elementaren thermoelektrischen Effekte vorgestellt werden, bevor das Anforderungsprofil eines fortschrittlichen thermoelektrischen Generators dargelegt wird. In diesem Zusammenhang soll der Begriff der sog. Figure of Merit, ZT thermoelektrischer Materialien und dessen Bedeutung für die derzeitigen Forschungsbemühungen im Bereich der Thermoelektrik diskutiert werden. Schließlich werden mögliche Strategien zur Verbesserung gängiger Thermoelektrika erörtert.

2.1.1 Seebeck-Effekt

Unter dem Phänomen der Thermoelektrik versteht man im Wesentlichen zwei grundlegende Effekte. Dabei handelt es sich zum einen um den sog. Seebeckeffekt — benannt nach seinem Entdecker Thomas Johann Seebeck (★1770- †1831) — und zum anderen um den sog. Peltier-

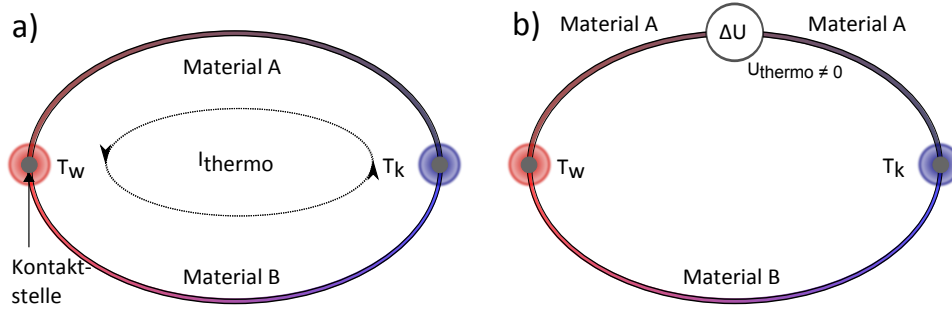


Abb. 2.1: Die schematische Versuchsanordnung des Seebeck'schen Experiments zeigt a) einen geschlossenen Leiterkreis sowie b) einen offenen Kreis zweier verschiedener Materialien. Die Kontaktstellen weisen dabei eine unterschiedliche Temperatur auf. Ist der Kreis wie in Bild a) geschlossen, so fließt ein Thermostrom, ist er jedoch offen wie das Thermoelement in Bild b), kann eine Thermospannung gemessen werden. Nach [11]

effekt, dessen Bezeichnung auf Jean Peltier (*1785- +1845) zurückgeht. Bereits im Jahre 1821 beobachtete Seebeck in einem Experiment den Ausschlag einer Kompassnadel, sobald er diese zwei erhitzten und an den Enden zusammengelöteten Metallleitern genähert hatte. Zunächst interpretierte Seebeck dieses Phänomen irrtümlich als einen ausschließlich magnetischen Effekt. [10] Dieser Fehlinterpretation liegt jedoch der geringe Innenwiderstand der beiden Metalle zugrunde, wodurch auch bei kleinsten thermisch verursachten elektrischen Spannungen relativ hohe Ströme fließen.

Wie sich jedoch später herausstellte, basiert dieser Effekt ursächlich auf einem Kreisstrom, hervorgerufen durch den vorherrschenden Temperaturgradienten ΔT . Zwischen den Kontaktstellen der beiden Materialien entsteht infolge einseitiger Erwärmung ein Temperaturgradient durch $T_w \neq T_k$. Sobald die Leiterschleife kurzgeschlossen wird, fließt ein Kreisstrom I mit materialabhängiger Richtung. Bei einer Unterbrechung der Schleife an beliebiger Stelle kann eine Potentialdifferenz gemessen werden, die sogenannte Thermospannung ΔU . Ursächlich für die Ausbildung dieser Spannung ist die Verschiebung elektrischer Ladung, welche temperatur- bzw. ortsabhängig ist.

Die Proportionalitätskonstante zwischen der Temperaturdifferenz ΔT und der Thermospannung ΔU wird Seebeck-Koeffizient α genannt [12]

$$\alpha = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (2.1)$$

mit $\Delta T \rightarrow 0$

Da diese Thermospannungen ΔU lediglich im μV -Bereich liegen, müssen für die technische Anwendung des Seebeck-Effekts Thermopaare gebildet werden. Diese bestehen zur Maximierung der elektrischen Spannung aus n- und p-typ Materialien. Sind diese Leiter jedoch aus

identischem Material, heben sich die Seebeck-Koeffizienten größtenteils gegenseitig auf. Deswegen sollten idealerweise zwei verschiedene Materialien verwendet werden, deren Seebeck-Koeffizienten über unterschiedliche Vorzeichen verfügen, da sich die Seebeck-Koeffizienten auf diese Weise aufsummieren. Über das Vorzeichen des Seebeck-Koeffizienten eines spezifischen Materials entscheidet dessen Majoritätsladungsträgersorte. Elektronen (n-typ) als Majoritätsladungsträger führen zu negativen Seebeck-Koeffizienten, wohingegen Löcher (p-typ) zu positiven Seebeck-Koeffizienten führen. Durch Kontaktierung vieler dieser Thermopaare in Serie lassen sich technisch nutzbare Spannungen generieren.

Aufgrund der Tatsache, dass zur Nutzbarmachung einer Thermospannung zwei Materialien in Kontakt gebracht werden müssen, könnte auch die Kontaktspannung U_K als Grund für die Ausbildung der Thermospannung angenommen werden. Dies lässt sich jedoch mit folgender Überlegung negieren. Werden beispielsweise zwei verschiedene Metalle mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten in Kontakt gebracht, kommt es zur Ausbildung einer Raumladung. Das erzeugte elektrische Feld bringt den dadurch verursachten Diffusionsprozess zum Erliegen. Die Ladungsträger fließen dabei vom Metall mit dem höheren chemischen Potential μ_b in das Metall mit dem niedrigeren chemischen Potential μ_a .

Im vereinfachten Modell lassen sich diese Spannungen in zwei Gruppen unterteilen [13]:

- Spannungen, die über den Kontakt hervorgerufen werden: U_K
- Spannungen, die über die Thermodiffusion hervorgerufen werden: U_{TD}

Für die Kontaktspannungen gilt von Material A zu Material B:

$$U_K = \int_A^B E dz \quad (2.2)$$

mit dem elektrischen Feld E verursacht durch den Gradienten des chemischen Potentials

$$E = -\frac{1}{q} \frac{d\mu}{dz} \quad (2.3)$$

mit q Elementarladung folgt

$$U_K = -\frac{1}{q} \int_A^B d\mu = -\frac{1}{q} (\mu_b - \mu_a) \quad (2.4)$$

Die Ursache für die Entstehung der Thermospannung ist jedoch die Thermodiffusion. Wenn an einem Leiter keine Spannung anliegt und die beiden Enden auf unterschiedliche Temperaturen

(Ladungsträger diffundieren vom heißen zum kalten Ende) gebracht werden, gilt für das sich aufbauende elektrische Feld E folgender Ausdruck:

$$E = \alpha \cdot \frac{dT}{dz} - \frac{1}{q} \cdot \frac{d\mu}{dz} \quad (2.5)$$

Dabei ist zu beachten, dass das chemische Potential temperaturabhängig ist.

Die Thermodiffusionsspannung U_{TD} lässt sich wie folgt darstellen:

$$U_{TD} = -\alpha (T_2 - T_1) + \frac{1}{q} [\mu(T_2) - \mu(T_1)] \quad (2.6)$$

Wird ein Thermoelement betrachtet (siehe Abbildung 2.1), muss zum Erhalt der Thermospannung ΔU die Summe aus den Teilspannungen aus Gleichungen 2.4 und 2.6 für die beiden in Kontakt gebrachten Materialien gebildet werden. Die Kontaktspannungen heben sich über die chemischen Potentiale jedoch gegenseitig auf. Es folgt daraus für temperaturunabhängige Seebeck-Koeffizienten folgender Ausdruck: [13]

$$\Delta U = (\alpha_A - \alpha_B) \cdot \Delta T \quad (2.7)$$

2.1.2 Boltzmann-Transport-Gleichung

Die Herleitung des Seebeck-Koeffizienten ist aus [14, 15] entnommen und wird im Folgenden aufgrund ihres Umfangs nur in Ansätzen dargestellt. Als Ursache für die Ausbildung der Thermospannung ist wie bereits erwähnt die Thermodiffusion anzusehen. Wenn kein elektrisches Feld an einem Material anliegt, kommt es an keiner Stelle zu einem Ladungsträger- oder Energietransfer. Dieser Gleichgewichtszustand der Ladungsträger wird durch die Fermieverteilungsfunktion beschrieben und ist in diesem Zustand nur energie- und temperaturabhängig:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_f}{k_B T}} + 1} \quad (2.8)$$

mit k_B Boltzmann Konstante, E_f Fermi-Energie

Die graphische Darstellung der Gleichung 2.8 (Abbildung 2.2) veranschaulicht die Besetzung der Zustände für zwei verschiedene Temperaturen $T_b \gg T_a$. Bei höheren Temperaturen kommt es zu einem ausgeprägteren Abflachen der Fermikante und somit zu einer Umverteilung der Zustände oberhalb der Fermienergie E_f . Wird dieser Gleichgewichtszustand f_0 durch das Einwirken eines Temperatur- oder Potentialgradienten gestört, wird die Fermifunktion positions- (r) und zeitabhängig (t). Konstante Temperatur- und Potentialgradienten führen wiederum zu einem zeitunabhängigen Gleichgewichtszustand $f_{t=0}$. Wird diese Anregung jedoch wieder entfernt

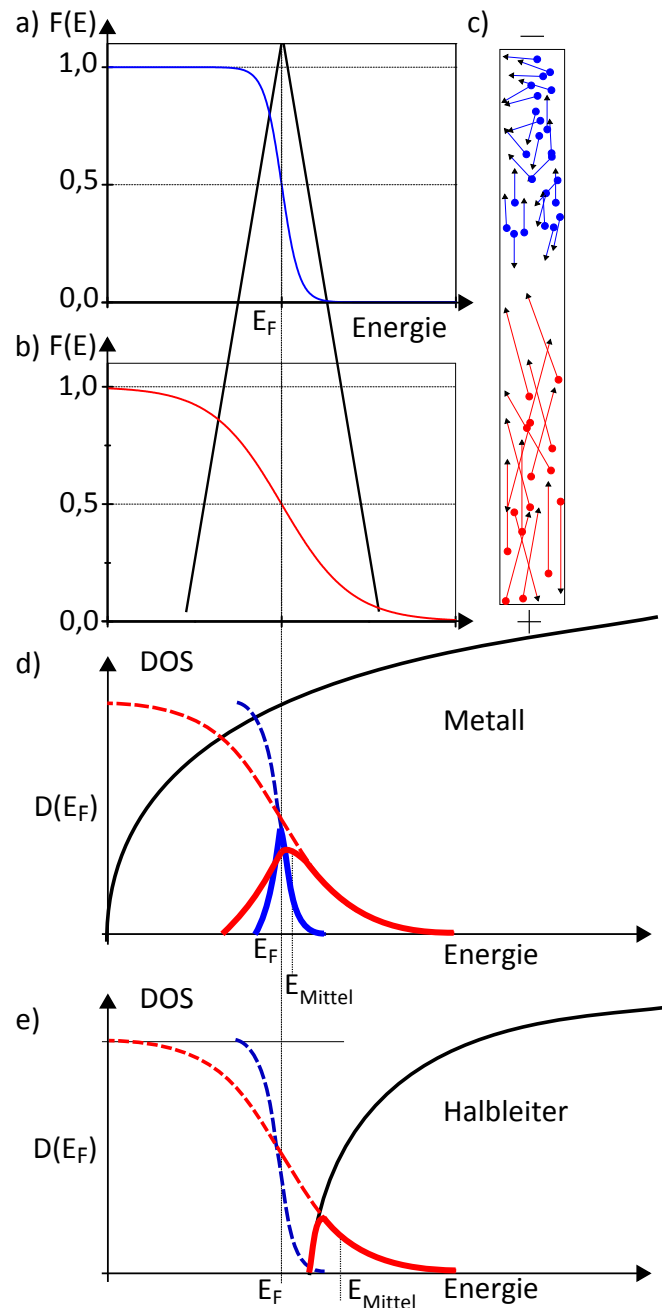


Abb. 2.2: a) zeigt die Fermiverteilung bei einer Temperatur $T > 0K$, die jedoch unterhalb der Temperatur aus Abbildung 2 b) liegt. Es gibt mehr Ladungsträger, die zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen auf der wärmeren Seite. Die Ladungsträger fließen dabei von der wärmeren Seite zur kälteren Seite im Material c). d) und e) zeigt die Zustandsdichte und die Fermifunktion. Die Differenz aus mittlerer Energie der Ladungsträger E , die zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen und der Fermienergie E_F ist bei Metallen d) geringer als bei Halbleitern e).

(f_t), so verursachen die Interaktionen der Ladungsträger mit dem Gitter und sich selbst eine Relaxation in den Grundzustand f_0 .

$$f_t - f_0 = f_{t=0} \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (2.9)$$

mit $\tau(E)$ der Relaxationszeit.

Es ergibt sich dadurch die Relaxationszeitnäherung mit:

$$\left[\frac{\partial f_t}{\partial t}\right]_{Stoe\beta e} = -\frac{(f_t - f_0)}{\tau} \quad (2.10)$$

Wie bereits erwähnt, wird die Verteilungsfunktion durch äußere Einflüsse positions- (r) und zeitabhängig (t). Zusammen mit der Geschwindigkeit u der Ladungsträger ergibt sich für die Verteilung f folgende Abhängigkeit der Verteilungsfunktion:

$$f = f(u_x, u_y, u_z, x, y, z, t) \quad (2.11)$$

Ein angelegtes äußeres elektrisches Feld \mathbf{E} beschleunigt die Elektronen folgendermaßen:

$$\frac{du}{dt} = \frac{e\mathbf{E}}{m} \quad (2.12)$$

Daraus ergeben sich folgende neue Geschwindigkeiten und Positionen nach einem Zeitintervall dt (hier nur beispielhaft für die x Koordinate dargestellt):

$$u_x + \frac{e\mathbf{E}_x}{m}dt \quad (2.13)$$

und

$$x + u_x dt \quad (2.14)$$

Daraus folgt für die feldabhängige Änderung der Verteilungsfunktion:

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t}\right]_{Feld} = \frac{e\mathbf{E}_x}{m} \frac{\partial f}{\partial u_x} + \frac{e\mathbf{E}_y}{m} \frac{\partial f}{\partial u_y} + \frac{e\mathbf{E}_z}{m} \frac{\partial f}{\partial u_z} + u_x \frac{\partial f}{\partial x} + u_y \frac{\partial f}{\partial y} + u_z \frac{\partial f}{\partial z} + \frac{\partial f}{\partial t} \quad (2.15)$$

Im stationären Zustand gilt dann:

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t}\right]_{Feld} = \left[\frac{\partial f}{\partial t}\right]_{Stoe\beta e} \quad (2.16)$$

Daraus lässt sich die Boltzmann-Transport-Gleichung unter Temperatur- und Potentialgradienten herleiten:

$$\frac{eE_x}{m} \frac{\partial f}{\partial u_x} + \frac{eE_y}{m} \frac{\partial f}{\partial u_y} + \frac{eE_z}{m} \frac{\partial f}{\partial u_z} + u_x \frac{\partial f}{\partial x} + u_y \frac{\partial f}{\partial y} + u_z \frac{\partial f}{\partial z} = -\frac{(f_t - f_0)}{\tau} \quad (2.17)$$

mit $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$

Für eine eindimensionale Betrachtung der angelegten Temperatur- und Potentialgradienten folgt schließlich mit der Näherung $f = f_0$:

$$f = f_0 - \tau \left(\frac{eE_x}{m} \frac{\partial f_0}{\partial u_x} + u_x \frac{\partial f_0}{\partial x} \right) \quad (2.18)$$

Energie- und impulsabhängig lässt sich Gleichung 2.18 auch entsprechend darstellen:

$$f = f_0 - \tau \left(\frac{eE_x}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial k_x} - u_x \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{E - \mu}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (2.19)$$

Die Herleitung der elektrischen Stromdichte j basiert auf folgender Gleichung:

$$j_x = e \int u_x dN \quad (2.20)$$

N ist dabei die Anzahl der Leitungselektronen n per Einheitsvolumen. Über Betrachtung des Impulsraumes und der kinetischen Energie E_{kin} lässt sich folgender Ausdruck finden [14]:

$$dN = \frac{1}{4\pi^3} f(u, r) dk_x dk_y dk_z \quad (2.21)$$

Daraus folgt für j allgemein:

$$j = \frac{e}{4\pi^3} \int \int \int u f dk \quad (2.22)$$

Es folgt dann mit der Annahme für den Feld- und Temperaturgradienten in x-Richtung und der Elektronenleitung im realen Material:

$$j_x = -\frac{e}{4\pi^3 \hbar^2} \int \frac{\partial f_0}{\partial E} \left[eE_x + \left(-\frac{E}{T} + \frac{E_F}{T} - \frac{\partial E_F}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial x} \right] \cdot dE \int \int \left(\frac{\partial E}{\partial k_x} \right)^2 \frac{\tau(k)}{\nabla_k E} dA \quad (2.23)$$

mit A Fermi-Fläche

Die Energieabhängigkeit lässt sich über die Beziehung M_n darstellen:

$$M_n = -\frac{1}{4\pi^3\hbar^2} \int E^n \frac{\partial f_0}{\partial E} \left(\int \int \left(\frac{\partial E}{\partial k_x} \right)^2 \frac{\tau(k) dA}{\nabla_k E} \right) dE \quad (2.24)$$

Dadurch lässt sich Gleichung 2.23 vereinfachen zu:

$$j_x = [e^2 M_0] E_x + |e| \left[\left(\frac{\partial E_F}{\partial T} - \frac{E_F}{T} \right) M_0 + \frac{1}{T} M_1 \right] \frac{\partial T}{\partial x} \quad (2.25)$$

Durch Vergleich mit makroskopischen Transportgleichungen erhält man [14]:

$$\sigma_x = e^2 M_0 = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar^2} \int \int \left(\frac{\partial E}{\partial k_x} \right)^2 \frac{\tau(k) dA}{\nabla_k E} \quad (2.26)$$

für die elektrische Leitfähigkeit σ und

$$\alpha_x = \frac{1}{|e| T} \left[\frac{M_1}{M_0} \right] \quad (2.27)$$

für den Seebeck-Koeffizienten.

Mit

$$M_1 = \frac{\pi^2}{3} (kT^2) \left[\frac{\partial M_0}{\partial E} \right] \quad (2.28)$$

und 2.26 lässt sich dann abschließend die sog. Mott Gleichung durch die elektrische Leitfähigkeit darstellen[14]

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} T \cdot \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \Big|_{E=E_F} \quad (2.29)$$

Es zeigt sich über Gleichung 2.29 die Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten α von der elektrischen Leitfähigkeit σ .

Ausgehend von einem vereinfachten Modell des Elektronentransports mit nahezu freien Elektronen in parabelförmigen Energiebändern, ergibt sich für den Seebeck-Koeffizienten eine Korrelation zwischen effektiver Masse m^* und Ladungsträgerdichte: [16]

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.30)$$

Die Ladungsträgerdichte n wiederum ist in Abhängigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit σ bzw. des spezifischen Widerstands ρ über die Ladungsträgermobilität μ folgendermaßen definiert:

$$\sigma = ne\mu = 1/\rho \quad (2.31)$$

Abbildung 2.3 veranschaulicht eindrucksvoll die entgegengesetzten Graphenverläufe des Seebeck-Koeffizienten α und der elektrischen Leitfähigkeit σ in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration. Diese sogenannte Pisarenko-Abhängigkeit [17] wird bei $T = 300K$ und unterschiedlicher Dotierungskonzentration aufgenommen. Mit zunehmender Ladungsträgerdichte steigt die elektrische Leitfähigkeit an (siehe Gleichung 2.31), wohingegen der Seebeck-Koeffizient abnimmt. Im Bereich einer Ladungsträgerdichte zwischen $n = 1 \times 10^{19}$ und $n = 1 \times 10^{22} \frac{1}{\text{cm}^3}$ erreicht der Power Factor $= \alpha^2 \sigma = Pf$ (siehe dazu 2.1.7) ein Maximum. In der Region um diesen Maximalwert befindet sich eine Optimierungszone, in der alle für thermoelektrische Anwendungen grundsätzlich geeigneten Materialien anzutreffen sind.

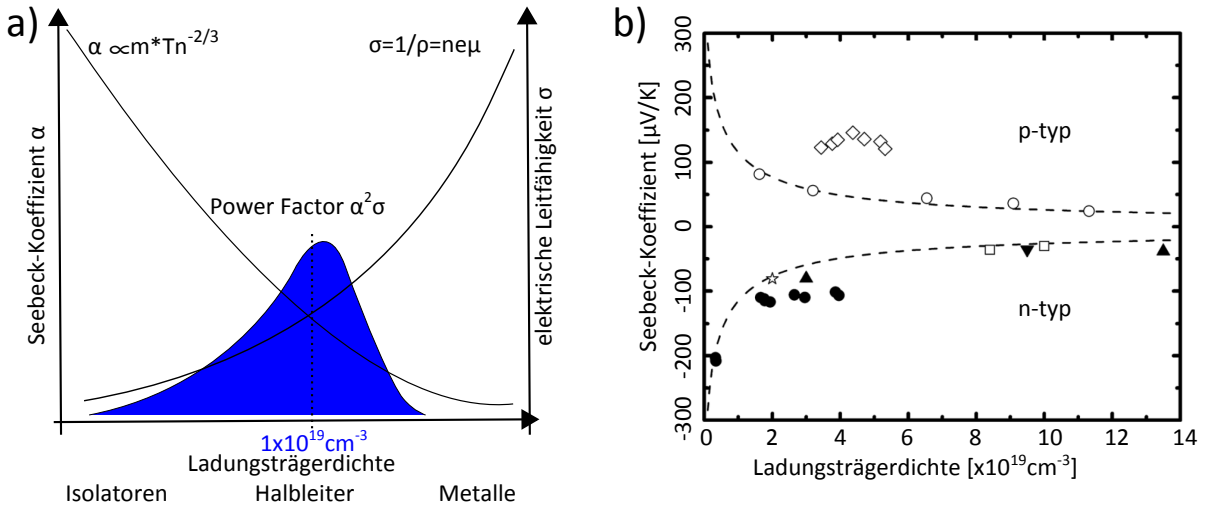


Abb. 2.3: a) Der Graph zeigt den entgegengesetzten Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit gegenüber dem Seebeck-Koeffizienten in Abhängigkeit von der logarithmisch aufgetragenen Ladungsträgerdichte, nach [18]. b) zeigt eine aus der Literatur entnommene tatsächlich durchgeführte Messung von PbSe mit verschiedenen Dotierstoffen. Es wurden sowohl n-typ wie auch p-typ Materialien aufgetragen [19]. Die elektrischen Leitfähigkeiten bewegen sich für Halbleiter im Bereich von 10^3 S/m . Metalle und Isolatoren befinden sich deutlich über bzw. unter diesem Wert.

2.1.3 Heikes-Gleichung

Eine alternative Gleichung zur Berechnung des Seebeck-Koeffizienten stellt die Heikes-Gleichung dar [12, 20]. Diese kann über die Betrachtung der Entropie entwickelt werden. Der Seebeck-Koeffizient beschreibt, physikalisch betrachtet, das Verhältnis zwischen der spezifischen Entropie und der Ladung, die ein Ladungsträger bei seiner Bewegung durch ein bestimmtes Material mit sich führt.

Unter der Annahme nicht interagierender Ladungsträger wird eine Entropieänderung durch Hinzufügen eines einzelnen Ladungsträgers angenommen. Für die Entropie S eines beliebigen Bandes mit n Fermionen und N Zuständen ergibt sich somit [21]

$$S = -Nk_B [c \ln c + (1 - c) \ln (1 - c)] \quad (2.32)$$

mit $c \equiv n/N$ Ladungsträgerkonzentration. Aus diesem Zusammenhang lässt sich für den Seebeck-Koeffizienten die sogenannte Heikes-Gleichung herleiten:

$$q\alpha = \frac{\delta S}{\delta N} = k_B \ln [(1 - c) / c] \quad (2.33)$$

Die Ladungsträgerkonzentration kann durch die Fermifunktion $f = c = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}$ ausgedrückt werden, folglich gilt für den Seebeck-Koeffizienten:

$$\alpha = \left(\frac{k_B}{q} \right) \left(\frac{E - \mu}{k_B T} \right) \quad (2.34)$$

Wird die Heikes-Gleichung unter dem Aspekt der Energieverteilung der Ladungsträger betrachtet, erklärt dies die Überlegenheit von Halbleitern gegenüber Metallen hinsichtlich deren Eignung für thermoelektrische Anwendungen, wie im Folgenden erläutert wird. Aus der Zustandsdichte und der Fermiverteilung kann die Ladungsträgerdichte berechnet werden. Im Gegensatz zu Halbleitern liegt das Ferminiveau bei Metallen innerhalb des Leitungsbandes, was eine symmetrischere Zustandsdichteverteilung zur Folge hat. Halbleiter hingegen besitzen ein gegenüber dem Leitungsband niedrigeres Ferminiveau und infolgedessen eine größere Differenz zwischen der durchschnittlichen Energie der Ladungsträger, die für die elektrische Leitung infrage kommen, und dem Ferminiveau, wodurch gemäß 2.34 der Betrag des Seebeck-Koeffizienten α steigt. (vergleiche dazu Graph 2.2).

Die graphische Darstellung der Heikes-Gleichung veranschaulicht den Einfluss der Ladungsträgerkonzentration und -sorte auf die thermoelektrische Kraft (siehe Abb. 2.4). Demnach steigt der Seebeck-Koeffizient α bei sinkender Ladungsträgerkonzentration – diese ist u.a. abhängig von der Menge des Dotierstoffes – stark an. Isolatoren weisen somit sehr hohe Seebeck-

Koeffizienten α auf, sind jedoch bedingt durch ihre mangelnde elektrische Leitfähigkeit als Thermoelektrika ausgeschlossen. Ein Anstieg der Ladungsträgerkonzentration geht wiederum mit einer Abnahme des Seebeck-Koeffizient α einher. Metalle eignen sich folglich nicht als Thermoelektrika.[18].

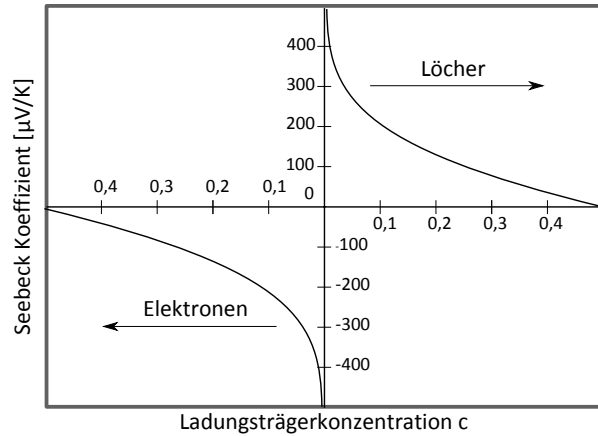


Abb. 2.4: Der Graph der Heikes Gleichung zeigt die Abhängigkeit der Thermokraft von der Art und Konzentration der Ladungsträger auf (siehe 2.32). Nach [22]

2.1.4 Peltier-Effekt

Etwa 14 Jahre nach der ersten Beschreibung des Seebeck-Effekts wurde dessen Komplementäreffekt, der sogenannte Peltier-Effekt, durch den französischen Physiker Jean Peltier entdeckt (1835). Peltiers Forschung an zwei unterschiedlichen, zusammengelöteten Materialien führte zu der Erkenntnis, dass die Kontaktstellen durch einen Stromfluss gekühlt bzw. erhitzt werden können.

Anhand der Peltier-Gleichung kann die durch Stromfluss I provozierte Freisetzung an Wärmemenge pro Zeiteinheit \dot{Q} an der Grenzfläche zwischen zwei Leitern aus unterschiedlichen Materialien und mit unterschiedlichen Peltierkoeffizienten ($\Pi_A - \Pi_B$) ermittelt werden:

$$\dot{Q} = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I \quad (2.35)$$

Diesem Phänomen, das heutzutage bereits für elektrisches Heizen sowie besonders für Kühlen ausgenutzt wird, liegt die sogenannte Peltier-Wärme zugrunde, welche durch Leitungselektronen unterschiedlicher Energie und Driftgeschwindigkeit verursacht wird. Da die Ladungsträger neben ihrer Ladung auch Wärme transportieren, kommt es an den Kontaktstellen zu einem Überschuss bzw. Defizit an Wärme, was einen Energieausgleich in Form von Wärmeaufnahme

bzw. Wärmeabgabe zur Folge hat. Die betreffende Kontaktstelle wird dementsprechend erwärmt oder abgekühlt.

2.1.5 Thomson-Effekt

Ein weiterer grundlegender Effekt, der bei thermoelektrischen Materialien beobachtet werden kann, ist der Thomson-Effekt, benannt nach William Thomson (*1824 +1907). Wird ein leitendes Material mit einem Temperaturgradienten von einem Strom durchflossen, so kann dieses entweder Wärmeenergie aufnehmen oder abgeben.

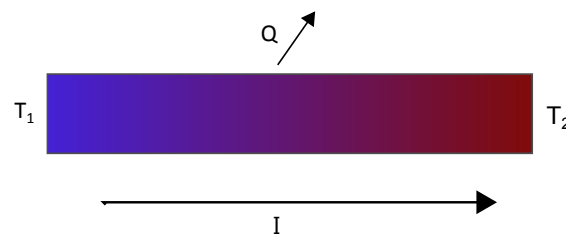


Abb. 2.5: Aufnahme bzw. Abgabe von Wärmeenergie an einem stromdurchflossenen Leiter mit Temperaturgradient

Der Wärmestrom dQ ist nach Thomson als folgende Beziehung zwischen dem Temperaturgradienten, dem Strom I im Leiter und dem sogenannten Thomson-Koeffizienten β_{Th} definiert:

$$dQ = \beta_{Th} I dT \quad (2.36)$$

Zu beachten ist in dieser Hinsicht, dass gemäß dem Joulschen Gesetz eine zusätzliche Erwärmung des Leiters aufgrund seines Widerstandes stattfindet und sich damit beide Effekte überlagern. [23]

Im Jahre 1851 notierte Thomson, besser bekannt als Lord Kelvin, folgende Relationen, nachdem er sich der Beziehungen zwischen Seebeck- und Peltier-Effekt bewusst geworden war:

$$\Pi = \alpha T \quad (2.37)$$

und

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{\beta_{Th}}{T} \quad (2.38)$$

2.1.6 Figure of Merit

Bevor auf die Bestimmung des Wirkungsgrads eines thermoelektrischen Bauteils eingegangen werden kann, muss zunächst der Begriff Figure of Merit (ZT), der die allgemeine Güte eines einzelnen thermoelektrischen Materials bezeichnet, eingeführt werden. Diese Figure of Merit ZT kombiniert alle relevanten Materialparameter eines thermoelektrischen Materials temperaturabhängig und ermöglicht auf diese Weise die einfache Vergleichbarkeit aller Thermoelektrika durch einen dimensionslosen, absoluten Zahlenwert.

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{\alpha^2 T}{\kappa \rho} \quad (2.39)$$

mit T absolute Temperatur [K], α Seebeck-Koeffizient [$\mu\text{V/K}$], σ elektrische Leitfähigkeit [$1/\Omega\text{cm}$], ρ spezifischer Widerstand und κ thermische Leitfähigkeit [W/mK]

Die Figure of Merit ist eine Maßzahl für die Eigenschaft eines Materials, Wärme in elektrische Energie umzuwandeln.^[24] Da insbesondere Dünnschichtthermoelektrika im Hinblick auf die thermische Leitfähigkeit eine zusätzliche Abhängigkeit durch das Trägersubstrat aufweisen, ist in diesem Fall zudem der sogenannte Power Factor von Bedeutung, der die Figure of Merit eines thermoelektrischen Materials beschreibt, ohne dabei dessen thermische Leitfähigkeit zu berücksichtigen^[21].

2.1.7 Power Factor

Sowohl der Seebeck-Koeffizient α , als auch die elektrische Leitfähigkeit σ sowie die thermische Leitfähigkeit κ sind von der Ladungsträgerkonzentration abhängig. Die thermische Leitfähigkeit wiederum setzt sich aus einem elektronischen Anteil und einem Gitteranteil zusammen. Überwiegt dieser Gitteranteil, so determiniert der Power Factor den Figure of Merit^[25]. Aufgrund der Tatsache, dass das Substrat in einem Dünnschichtsystem einen thermischen Kurzschluss verursacht, hängt die Effizienz eines thermoelektrischen Moduls vom Seebeck-Koeffizient α und seiner elektrischen Leitfähigkeit σ ab. Der Power Factor beinhaltet daher lediglich diejenigen Parameter, die maßgeblich durch die Ladungsträgerdichte beeinflusst werden. Die Menge an elektrischer Energie, die in einem thermoelektrischen Material generiert werden kann, wird demnach durch den Power Factor bestimmt:

$$\text{Power Factor} = \alpha^2 \sigma = Pf \quad (2.40)$$

2.1.8 Thermoelektrischer Generator

Ein thermoelektrischer Generator (TEG) stellt die kleinstmögliche technische Funktionseinheit im Bereich der Thermoelektrik dar. Unter Ausnutzung des Seebeck-Effekts ermöglichen derartige Generatoren bereits heute eine relevante Form elektrischer Energiegewinnung, deren zukünftiges Potential aufgrund einer Vielzahl denkbarer Einsatzgebiete kaum abzuschätzen ist. Ein moderner und effizienter thermoelektrischer Generator setzt sich aus einer wechselnden Abfolge von n-typ und p-typ Halbleitern zusammen. Diese sogenannten Schenkel sind dabei über Metallschichten seriell verbunden, werden jedoch thermisch parallel geschaltet. Zur Ermittlung

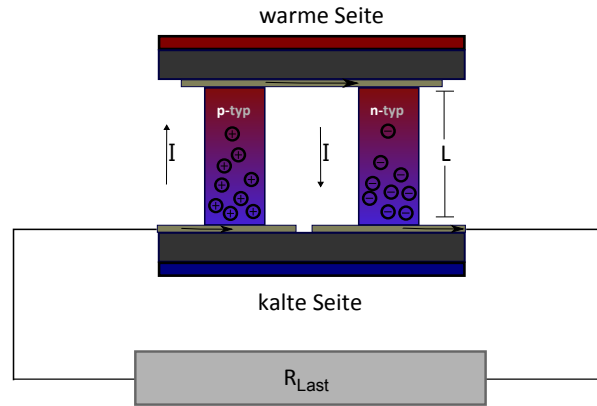


Abb. 2.6: Thermopaar mit angeschlossenem Verbraucher R_{Last} .

des Wirkungsgrades eines thermoelektrischen Generators müssen zunächst dessen Einzelkomponenten isoliert betrachtet werden (Abbildung 2.6). Aus dem Verhältnis zwischen generierter elektrischer Leistung P und Wärmefluss Q durch das Element ergibt sich der Wirkungsgrad η :

$$\eta = P/Q \quad (2.41)$$

Die Leistung lässt sich über einen Lastwiderstand und durch Umstellen von Gleichung 2.7 wie folgt ausdrücken:

$$P = U_L I = I^2 R_L = \left[\frac{(\Delta\alpha)(\Delta T)}{R_L + R} \right]^2 R_L \quad (2.42)$$

mit U_L Spannungsabfall am Lastwiderstand R_L

$$R = \frac{L_p \rho_p}{A_p} + \frac{L_n \rho_n}{A_n} = R_p + R_n \quad (2.43)$$

mit der Länge L und dem Querschnitt A eines Schenkels im Thermopaar.

Diese Formel 2.42 verdeutlicht einmal mehr die Bedeutung des Power Factors, da für die elektrische Energiegewinnung lediglich die elektrische Leitfähigkeit und der Seebeck-Koeffizient relevant sind. Denn wenn ein Thermoelement eine hohe Spannung erzeugt und gleichzeitig der Innenwiderstand des Thermoelements gering ist, kann ein hoher Strom am Lastwiderstand erzeugt werden.

Fließt Strom durch ein Thermopaar, so entsteht an der Wärmequelle je nach Richtung des Stromflusses Peltierkühlung, welche mit Hilfe der Kelvinrelation (siehe 2.38) folgendermaßen ausgedrückt werden kann:

$$q_{Peltier} = (\alpha_p - \alpha_n) IT_h \quad (2.44)$$

Auf einen thermoelektrischen Generator (siehe Abb. 2.6) wirken zusätzlich zwei weitere thermische Phänomene. Zum einen wird er durch die thermische Leitung $(T_{cold} - T_{hot})K$ mit der Gesamtwärmeleitfähigkeit $K = \frac{A_p \kappa_p}{L_p} + \frac{A_n \kappa_n}{L_n}$ beeinflusst. Zum anderen ist die Joulesche Erwärmung der Peltierkühlung mit $I^2(R_p + R_n)/2$ entgegengesetzt.

Für den zugeführten Wärmestrom gilt dann:

$$Q = (\alpha_p - \alpha_n) IT_h + (T_c - T_h)K - I^2(R_p + R_n)/2 \quad (2.45)$$

Unter Berücksichtigung des Wirkungsgrades η (vgl. Gleichung 2.41) ergibt sich folgende Beziehung für den Wirkungsgrad eines thermoelektrischen Generators [10, 21, 25]

$$\eta = \frac{R_{Last} I^2}{(\alpha_p - \alpha_n) IT_h + (T_c - T_h)K - I^2(R_p + R_n)/2} \quad (2.46)$$

Soll der Wirkungsgrad eines Generators abhängig von der Figure of Merit ausgedrückt werden, findet sich folgende Beziehung [22]

$$\eta_{max} = \frac{T_h - T_k}{T_k} \cdot \frac{\sqrt{1 \pm ZT_m} - 1}{\sqrt{1 \pm ZT_m} + \frac{T_h}{T_k}} = \eta_{Carnot} \cdot \frac{\sqrt{1 \pm ZT_m} - 1}{\sqrt{1 \pm ZT_m} + \frac{T_h}{T_k}} \quad (2.47)$$

mit $T_m = \frac{T_k + T_h}{2}$

Aufgrund der Tatsache, dass ein thermoelektrischer Generator grundsätzlich aus zwei verschiedenen Materialklassen besteht, muss bei der Betrachtung des maximalen Wirkungsgrades das

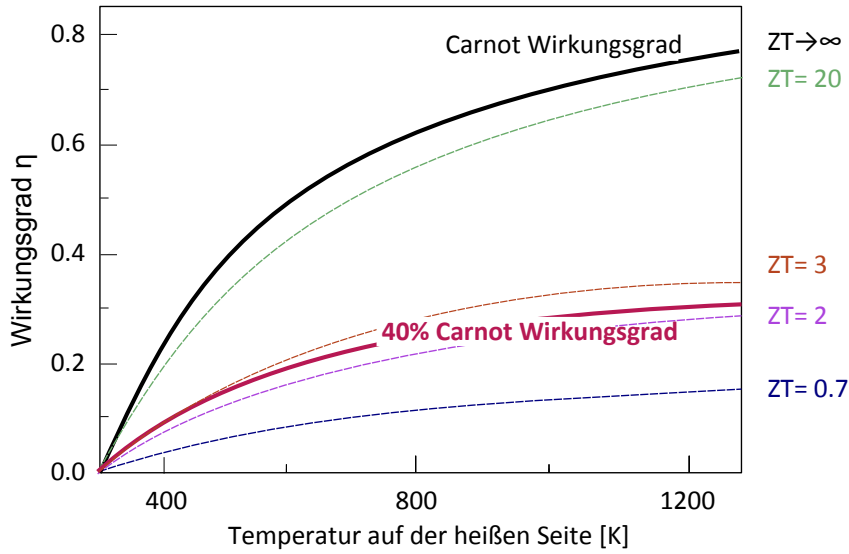


Abb. 2.7: Der Graph verdeutlicht die Abhängigkeit des Wirkungsgrades eines Thermogenerators von der vorherrschenden Temperaturdifferenz. Für die kältere Seite gilt üblicherweise Raumtemperatur $T = 300\text{K}$ (nach [26]). Verschiedene ZT-Werte sind im Vergleich zum Carnot Wirkungsgrad, dem theoretischen Maximalwirkungsgrad, aufgetragen. Herkömmliche Generatoren erreichen etwa 40% des Carnot-Wirkungsgrades. Thermoelektrische Generatoren müssten demzufolge einen ZT-Wert von 3 erreichen, um in gleiche Größenordnungen vorzudringen. Ein ZT-Wert von 20 scheint aus heutiger Sicht unmöglich.

Gesamtsystem aus p- und n-Typ Material berücksichtigt werden:

$$\eta_{max} = \frac{T_h - T_k}{T_k} \cdot \frac{\sqrt{1 \pm ZT_m} - 1}{\sqrt{1 \pm Z_{np}T_m} + \frac{T_h}{T_k}} = \eta_{Carnot} \cdot \frac{\sqrt{1 \pm Z_{np}T_m} - 1}{\sqrt{1 \pm Z_{np}T_m} + \frac{T_h}{T_k}} \quad (2.48)$$

$$\text{mit } Z_{np}T = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{\left[(\rho_p \kappa_p)^{\frac{1}{2}} + (\rho_n \kappa_n)^{\frac{1}{2}} \right]^2} \approx \frac{Z_n + Z_p}{2} \quad [22]$$

Für Dünnschichtthermoelektrika auf einem Substrat müssten die Wärmeleitfähigkeiten κ_n und κ_p entsprechend durch $\kappa_{Substrat}$ ersetzt werden.

2.1.9 Vergleich von Bulk- und Dünnschichtkonzepten

Der Aufbau sowie die Funktionsweise eines klassischen thermoelektrischen Generators (TEG) wird in Abbildung 2.8 einem Dünnschicht-TEG gegenübergestellt. Ein einzelnes Thermoelement besteht in beiden TEGs aus je einem p- und einem n-typ Material, die über einen Metallkontakt elektrisch verbunden sind. Da ein einziges Thermoelement lediglich Spannungen im μV -Bereich erzeugt, müssen - wie bereits erwähnt - viele dieser Elemente elektrisch in Reihe und thermisch parallel geschaltet werden [16]. Das aktuelle Hauptproblem bei der Herstellung

thermoelektrischer Generatoren besteht darin, dass ein Kompromiss zwischen der Optimierung des Seebeck-Koeffizienten α und der elektrischen Leitfähigkeit σ eingegangen werden muss [27] (Siehe auch 2.3).

Die generierte Leistung moderner thermoelektrischer Bulk-Generatoren variiert in Abhängigkeit der verwendeten Materialien im Bereich einiger Watt/cm^2 . Beim Größenvergleich fällt auf, dass

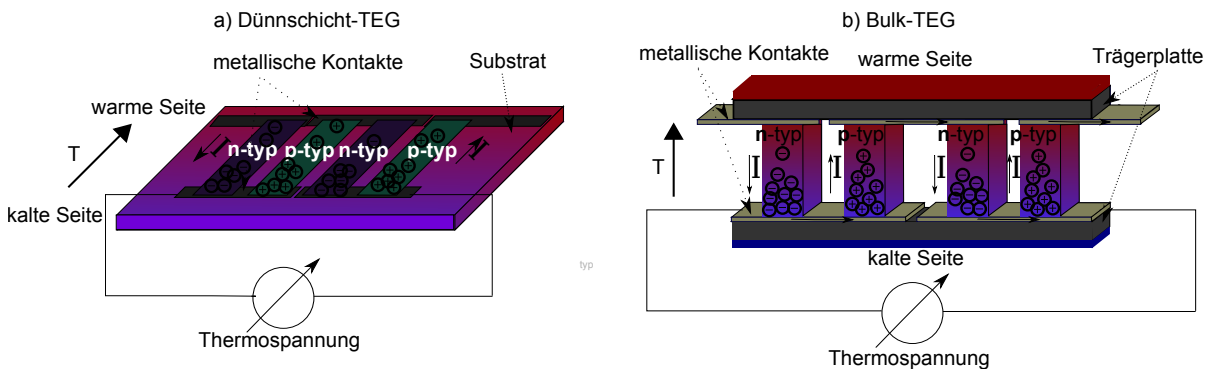


Abb. 2.8: a) Dünnschicht-Konzept für einen TEG (relativ vergrößerte Darstellung) und b) Bulk-Konzept für einen TEG. Die beiden schematischen Darstellungen illustrieren das Prinzip eines thermoelektrischen Moduls anhand einer Serienschaltung zweier über metallische Kontaktierung verbundener Thermopaare. Da ein einzelnes Thermopaar lediglich Spannungen im μV -Bereich liefert, müssen viele dieser Paare in Reihe geschaltet werden, um technisch nutzbare Spannungen zu erhalten.

heutige Dünnschichtgeneratoren über 100x kleiner als Bulk-TEGs sind [28]. Ein Vorteil, der sich auf die Herstellung von Dünnschicht-TEG bezieht, besteht darin, dass zahlreiche etablierte Standard-Verarbeitungstechniken aus der Siliziumtechnologie wie Lithographiemethoden zum Einsatz kommen. Bei entsprechender Mikro-Verarbeitung können diese Dünnschichtmodule - im Gegensatz zu herkömmlichen TEGs - in miniaturisierte Bauteile integriert werden, wo sie entweder als Peltierelement punktuell sehr schnell (Bulk (s), Dünnschicht (ms)) kühlen oder die Abwärme zur Effizienzsteigerung des Systems verwenden [29, 30].

Dünnschicht-TEGs benötigen zudem nur einige zehntausendstel an Material wie vergleichbare Bulk-Anwendungen [31]. Ein Vergleich zwischen Output-Leistung und benötigter Menge an thermoelektrischem Material zeigt somit eine deutliche Überlegenheit der hier vorgestellten Dünnschichtkonzepte. Mit heutiger Technik können bereits bis zu 8000 p-n Paare auf einen cm^2 hergestellt werden. So kann ein Dünnschicht-TEG mit 8000 p-n Paaren bei lediglich 10K Temperaturdifferenz einen Power Output von 2.8mW erzeugen, was ausreicht, um Sensoren unabhängig von weiteren Energiequellen zu betreiben [32].

Schließlich soll kurz auf das Optimierungspotential von Dünnschichtkonzepten (siehe dazu nachfolgenden Abschnitt 2.2) eingegangen werden. Dünne Schichten können durch gezielte Steuerung während des Wachstums bereits heute erheblich höhere ZT-Werte [33] erreichen als

klassische Bulk-Materialien. Angesichts dieses enormen Potentials ist es realistisch, dass TEG-Dünnschichtmodule zukünftig herkömmlichen TEGs überlegen sein werden. Durch Modifikationen des Designs sind noch weitere erhebliche Effizienzsteigerungen bei Dünnschichtsystemen zu erwarten.

2.2 Strategien zur Optimierung thermoelektrischer Materialien

Wie bereits erwähnt, unterliegt die Figure of Merit ZT thermoelektrischer Materialien einer komplexen Wechselbeziehung der maßgeblich beteiligten physikalischen Komponenten (siehe Gleichung 2.39). Die folgenden Ausführungen sollen einen kurzen Überblick über die Möglichkeiten geben, wie die Figure of Merit ZT eines thermoelektrischen Materials optimiert werden kann.

2.2.1 Optimierung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit

Aufgrund der in Abschnitt 2.1.3 dargestellten Korrelation zwischen Seebeck-Koeffizient und elektrischer Leitfähigkeit wurde lange Zeit versucht, ausschließlich durch Verbesserung der Wärmeleitfähigkeit eine höhere Figure of Merit zu erhalten. Jedoch ist es insbesondere in Hinblick auf thermoelektrische Dünnschichtsysteme von enormer Bedeutung, den Fokus auf die Verbesserung des Power Factors zu setzen.

Dehkordi et al. [34] unterteilen diese Bemühungen in drei Gruppen mit jeweils drei Untergruppen, welche im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

- **Strategien zur Optimierung des Seebeck-Koeffizienten**

- **Quantum confinement**

Ein Ansatz zur Verbesserung der allgemeinen Figure of Merit ZT thermoelektrischer Materialien verfolgt eine Reduktion der Dimensionierung. Hicks und Dresselhaus berichten in einem Artikel (1992) über die Möglichkeit einer Verbesserung des Figure of Merit über die Ausnutzung von Quanteneffekten für den thermoelektrischen Transport (siehe Kapitel 2.3). Vor diesem Vorschlag konzentrierten sich sämtliche Forschungsanstrengungen lediglich auf eine Optimierung konventioneller Materialklassen wie Bismuth- oder Blei-Verbindungen in Bulk Dimensionen.[35, 36] Erst der genannte Vorstoß, der die Optimierung thermoelektrischer Materialien durch

Reduzierung ihrer Dimension thematisiert, löste eine umfangreiche Untersuchung verschiedener Materialkategorien auf deren thermoelektrischen Eigenschaften aus. Die Mott Gleichung 2.29 lässt sich über $\sigma(E) = n(E)q\mu(E)$ wie folgt darstellen:

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \cdot \left[\frac{1}{n} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right]_{E=E_F} = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \cdot \left[\frac{g(E)}{n(E)} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right]_{E=E_F} \quad (2.49)$$

Der Seebeck-Koeffizient α kann also durch eine Erhöhung der Energieabhängigkeit der Ladungsträgermobilität μ optimiert werden oder durch eine lokale Erhöhung der Zustandsdichte an der Fermi-Kante, da $n(E) = g(E)f(E)$ (mit $g(E)$ Zustandsdichte) [37]. Berechnungen von Hicks [35] zeigten, dass durch niederdimensionierte Strukturen die Figure of Merit deutlich angehoben werden kann (siehe dazu auch 2.3.1).

– Elektronenenergiefilter

Bei Betrachtung der Heikes Formel (Gleichung 2.34) erkennt man, dass der Seebeck-Koeffizient stark von der durchschnittlichen Energie der Elektronen abhängt. Der Elektronenenergiefilter verfolgt den Ansatz, dass überwiegend Elektronen mit niedriger Energie durch Barrieren gefiltert werden, so dass sich die durchschnittliche Energie der transportierten Elektronen vergrößert und infolgedessen auch der Seebeck-Koeffizient [24].

– Resonanzniveau

Durch Hinzufügen von Fremdatomen kann es in thermoelektrischen Verbindungen zur Bildung zusätzlicher Energieniveaus in der Nähe der Fermienergie kommen. Diese Energieniveaus werden auch Resonanzniveaus genannt und können zum einen die Leitungselektronen resonant streuen ($\frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE}$), wodurch Mobilität dieser Ladungsträger stark energieabhängig wird. Zum anderen verursachen diese, ähnlich wie beim Quantum Confinement, eine lokale Erhöhung der Zustandsdichte und damit eine Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten. Die Elektronen der Fremdstoffe koppeln bei diesem auch Virtual bound states genannten physikalischen Phänomen mit den Elektronen des Hauptmaterials [37, 38].

• Strategien zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit σ

– δ -Dotierung

Die δ -Dotierungs-Technik ist eine mittlerweile sehr etablierte Technik im Bereich der Halbleiterphysik [39]. Durch gezieltes Dotieren entsteht eine konzentrierte Leitungsfläche im Halbleiter. Dies hat zum Vorteil, dass die Ladungsträger weniger

an ionisierten Störstellen gestreut werden [37] und somit die gesteuerte Ladungsträgerverteilung innerhalb einer 2D-Schicht die Mobilität μ stark ansteigen lässt [40].

- **Ausrichtung der Kristallite**

Viele thermoelektrische Materialien zeigen aufgrund ihrer Kristallkonfiguration eine Anisotropie ihrer elektrischen Leitfähigkeit σ und der Mobilität der Ladungsträger μ . Wenn die Größe des Seebeck-Koeffizienten α isotrop ist, muss bei der Herstellung des thermoelektrischen Materials darauf geachtet werden, dass die Textur der Kristallite in Bezug auf Mobilität μ und elektrische Leitfähigkeit σ optimal ausgerichtet ist [34]. Durch gesteuerte Epitaxie sollte eine Erhöhung der thermoelektrisch relevanten Eigenschaften σ und α möglich sein.

- **Composite Engineering**

Bei dieser Optimierungsmethode wird versucht, den Power Factor durch Zugabe von Nanomaterial in Bulkmaterial signifikant anzuheben. Aber auch graduelles Dotieren kann im Hinblick auf den Power Factor zu Verbesserungen führen [41].

- **Strategien zur entkoppelten Optimierung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit**

- **Carrier Pocket Engineering**

Beim Carrier Pocket Engineering wird versucht, eine möglichst große Anzahl von entarteten Bändern zu erhalten, da sich durch flache Bänder der Wert für den Seebeck-Koeffizienten vergrößert. Für die elektrische Leitfähigkeit sollte die effektive Masse jedoch möglichst gering sein. Viele entartete Täler in der Fermioberfläche können große effektive Massen erzeugen ohne dabei die Mobilität herabzusetzen [42]. Dieses Konzept kann entweder über Superzellen oder im Bulk durch Einstellen der Dotierungskonzentration und -zusammensetzung umgesetzt werden [43].

- **Korngrenzen-Effekte**

Interfaces bzw. auch Korngrenzen können für Ladungsträger wie ein Filter wirken. Ladungsträger geringerer Energie werden mit höherer Wahrscheinlichkeit gestreut als Ladungsträger mit höherer Energie. Dadurch lässt sich – ähnlich wie beim Elektronenenergiefilter – der Seebeck-Koeffizient erhöhen [34].

2.2.2 Optimierung der Wärmeleitfähigkeit

In der vorliegenden Arbeit wurde der Fokus auf die Parameter des Power Factors gelegt, da in einem Dünnschichtsystem die Wärmeleitfähigkeit durch die Substrateigenschaften maßgeblich

bestimmt wird. Dennoch sollen die Möglichkeiten zur Minimierung der Wärmeleitfähigkeit nicht unerwähnt bleiben.

Aus dem Wiedemann-Franz-Gesetz für einfache Metalle

$$\frac{\kappa_{el}}{\sigma} = LT \quad (2.50)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit κ_{el} , der elektrischen Leitfähigkeit σ , der Temperatur T und der Lorenz-Zahl L ergibt sich eine weitere Abhängigkeit der Materialparameter, da sich die Wärmeleitfähigkeit aus zwei verschiedenen Anteilen zusammensetzt. Wärmetransport innerhalb eines kristallinen Festkörpers erfolgt zum einen über Elektronen und zum anderen über Gitterschwingungen.

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{Gitter} \quad (2.51)$$

Dabei gilt für Wärmeleitfähigkeit über Gitterschwingungen folgende Relation:

$$\kappa_{Gitter} = \frac{1}{3} C_v v_s l_{ph} \quad (2.52)$$

mit der spezifischen Wärme pro Einheitsvolumen C_v , der Phononenschallgeschwindigkeit v_s und der mittleren freien Weglänge der Phononen l_{ph} .

Diese Gitterschwingungen sind über die spezifische Wärme stark temperaturabhängig und können deshalb über die Debye Näherung verstanden werden.

$$C_v = \left(\frac{\delta U}{\delta T} \right)_V = 9Nk_B \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (2.53)$$

mit $x = \hbar\omega/k_B T$, $x_D = \hbar\omega_D/k_B T = \Theta/T$ (Θ Debyetemperatur und ω_D Debyefrequenz) Auch für die Wärmeleitfähigkeit kann eine Abhängigkeit von der Ladungsträgerdichte nachgewiesen werden, weshalb im Hinblick auf eine Optimierung des ZT-Wertes nur Materialien mit geringer thermischer Leitfähigkeit in Frage kommen. Isolatoren zeigen diesbezüglich ausgezeichnete Eigenschaften, sind jedoch aufgrund ihrer fehlenden elektrischen Leitfähigkeit als Thermoelektrika gänzlich unbrauchbar. Für Metalle verhält es sich gemäß des Wiedemann-Franz-Gesetzes (vgl. Gl. 2.50) genau umgekehrt. Überragende elektrische Leitfähigkeiten stehen sehr hohen thermischen Leitfähigkeiten gegenüber, so dass auch Metalle als Basis effizienter thermoelektrischer Generatoren nahezu ausgeschlossen werden können. Daher muss auch in Bezug auf die Wärmeleitfähigkeit ein Kompromiss gefunden werden, welcher abermals im Bereich der halbleitenden Materialien zu finden ist.

Aus der Betrachtung der Gleichungen 2.39, 2.50 und 2.51 ergibt sich für die Figure of Merit ZT nun folgende Beziehung.

$$ZT = \frac{\alpha^2}{L} \cdot \frac{\kappa_{el}}{\kappa_{el} + \kappa_{Gitter}} \quad (2.54)$$

Aus diesem Zusammenhang kann eine Strategie zur Optimierung der Figure of Merit ZT direkt abgeleitet werden. Die derzeitigen Forschungsbemühungen hinsichtlich einer Reduktion der Wärmeleitfähigkeit thermoelektrischer Materialien zielen dementsprechend auf eine Verminderung des Wärmetransports über Gitterschwingungen ab, da dieser Wert unabhängig von der elektronischen Struktur des Festkörpers ist und eine Manipulation folglich die anderen ZT -relevanten Materialparameter nicht beeinflusst.

Da Thermoelektrika häufig bei hohen Temperaturen Verwendung finden, muss κ_{Gitter} in diesem Bereich genauer betrachtet werden. In Temperaturbereichen weit oberhalb der Debye-Temperatur Θ werden Veränderungen der Wärmeleitfähigkeit vor allem durch Phonon-Phonon-Wechselwirkungen determiniert. Daraus ergibt sich nach Keyes [44] folgender Zusammenhang:

$$\kappa_{Gitter}T = \frac{R^{3/2}}{3\gamma^2\epsilon^3N_A^{1/3}} \cdot \frac{T_m^{3/2}\rho^{2/3}}{A^{7/6}} \quad (2.55)$$

mit T_m Schmelzpunkt, γ Grüneisen-Konstante, A mittleres Atomgewicht, R allgemeine Gaskonstante, ρ Dichte, ϵ Teilamplitude der thermischen Schwingung der Atome und N_A Avogadro-Konstante.

Von diesem Zusammenhang ausgehend wurden verschiedene Strategien entwickelt, die allesamt auf eine Maximierung der Phononenstreuung abzielen, um auf diesem Wege eine Reduzierung der Wärmeleitfähigkeit zu erreichen.

Tatsächlich konnte die Figure of Merit ZT etablierter Bulk-Thermoelektrika dank diverser innovativer Ansätze bereits signifikant verbessert werden. Die vielversprechendsten Ergebnisse wurden bislang mit dem erstmals durch Glen A. Slack vorgestellten PGEC-Konzept (phonon glass electron crystal) und dessen Modifikationen erzielt. Wie der Name schon andeutet, zielt dieses Konzept auf Materialien ab, die – im Hinblick auf die Beweglichkeit und die freie Weglänge eines Phonons – die charakteristischen Eigenschaften eines glasartigen, also amorphen Festkörpers aufweisen und gleichzeitig Kristalleigenschaften für die elektrische Leitfähigkeit besitzen. [45] Eine gänzlich andere Möglichkeit die Wärmeleitfähigkeit des Kristallgitters zu reduzieren, stellt das gezielte Einbringen von Fremdatomen, welche als Streuzentren für Phononen dienen, dar. Alternativ kann auch eine Vergrößerung des Zellgitters durch Verkürzung der mittleren freien Weglänge der Phononen den gewünschten Effekt bewirken. Herstellungsbe-

dingt provozierte Grenzflächenstreuung sowie die Nanostrukturierung etablierter Bulkmaterialien sind ebenso vielversprechende Lösungsansätze hinsichtlich der notwendigen Minimierung des Wärmetransports über Gitterschwingungen [46–48].

2.3 Thermoelektrische Oxide

In diesem Abschnitt soll zunächst ein kurzer Überblick zum aktuellen Stand der Forschung an thermoelektrischen Materialien im Allgemeinen gegeben werden. Auf eine anschließende Einführung der in dieser Arbeit untersuchten halbleitenden Oxide $Ca_3Co_4O_9$ (p-typ) und $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ (n-typ) folgt eine Diskussion der charakteristischen Eigenschaften wie thermoelektrische Kraft, elektrischer Widerstand, thermische Leitfähigkeit sowie Kristallstruktur dieser Materialien im Hinblick auf effektive thermoelektrische Anwendungen.

2.3.1 Aktueller Stand der Forschung

Seit der wegweisenden Publikation von Hicks und Dresselhaus — diese beschrieb die theoretische Möglichkeit, den ZT-Wert von Bismuth-Tellurid durch Reduzierung der Dimension auf Nanodrähte signifikant zu steigern – arbeiten verschiedene Gruppen an der Weiterentwicklung von Nanodrähten unterschiedlichster Materialsysteme [35, 36]. Der Fokus dieser Untersuchungen liegt dabei auf Bismuth- und Silizium-Verbindungen. Durch die Einführung dieser niederdimensionierten Materialien konnten im Bereich der Zustandsdichte bereits signifikante Unterschiede erreicht werden (Abbildung 2.9), was weitere Optimierung der relevanten Parameter für den Figure of Merit ermöglicht. Darüber hinaus verursacht das Quantum Confinement neue physikalische Phänomene wie beispielsweise Supraleitung, welche zusätzlichen Einfluss auf α , σ und κ haben können. Gemäß der Theorie werden die Ladungsträger durch die Verwendung

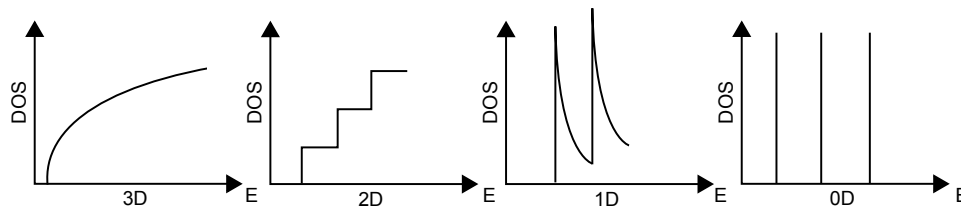


Abb. 2.9: Darstellung der Zustandsdichte jeder Dimension, zur Illustration des Quantum-Confinement-Effekts. Nach [36]

von Nanodrähten in einem eindimensionalen Raum gefangen, wodurch sich die Zustandsdichte stark erhöht und infolgedessen der Power Factor ansteigt. Zusätzlich bewirkt die Streuung der Phononen an der Oberfläche des Drahtes eine Herabsetzung der thermischen Leitfähigkeit.

Um jedoch Quantum Confinement-Effekte erzielen zu können, muss der Durchmesser der Nanodrähte im Bereich der Fermi Wellenlänge ($\lambda_F = \frac{2\pi}{k_F}$) liegen. Für Bismuth-Telluride entspricht dieser Wert $\lambda_F \approx 1$ nm. Die heutigen Nanodrähte erreichen diese Grenze noch nicht, weshalb bisher kein signifikanter Anstieg des Power Factor nachweisbar ist.

Neben der Tatsache, dass die theoretischen ZT-Werte noch nicht annähernd erreicht werden, sind die Möglichkeiten der Kontaktierung sowie der effizienten Prozessierung von Nanodrähten stark begrenzt. Daher bilden diese in anwendungsrelevanter Hinsicht noch keine ernsthafte Alternative zu bereits bestehenden Thermoelektrika.

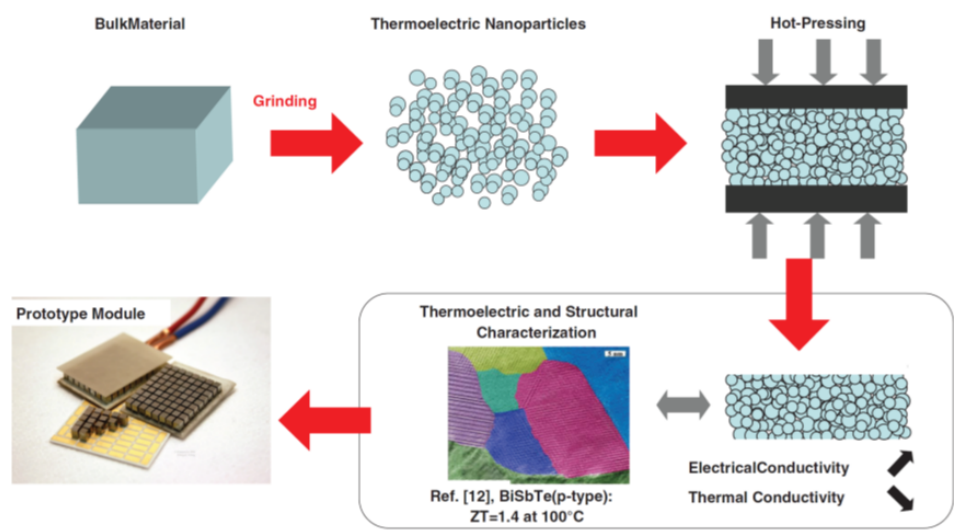


Abb. 2.10: Darstellung des Herstellungsprozesses nanoveredelter Thermoelektrika. Zunächst wird ein Bulk-Material mit Hilfe einer Kugelmühle zu einem Nanopulver vermahlen. Anschließend kann das Pulver heißverpresst in Bauteile entsprechender Größe gesintert werden. Auf diese Weise entsteht ein leistungsfähigerer Bulk-Thermogenerator [48].

Eine vielversprechende Möglichkeit zur Effizienzsteigerung thermoelektrischer Materialien bei gleichzeitig moderaten Herstellungskosten ist die Nanostrukturierung von Bulk Thermoelektrika. Zu diesem Zweck muss das Bulk-Material zunächst zu Nanopartikeln zermahlen und daraufhin gesintert werden. Eine Forschungsgruppe des MIT beschrieb 2008 die Herstellung eines Nanopulvers aus p-dotiertem $Bi_xSb_2 - xTe_3$. Das mithilfe einer Kugelmühle pulverisierte Material wurde anschließend unter Hitzeeinwirkung wieder zusammengepresst. Man erreichte auf diese Weise eine Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit um etwa 30% sowie einen Rekord ZT-Wert von 1.4 [49]. Gleichzeitig konnte eine Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit nachgewiesen werden, die offensichtlich auf einer Steigerung der Ladungsträgerkonzentration infolge erhöhter Interfacedichte und vermehrten Ausscheidungen beruht. An den Grenzflächen werden demnach Elektronen eher gestreut als Löcher, wodurch der Bipolare Beitrag herabgesenkt wird.

Zusätzlich wird davon ausgegangen, dass sog. Antisites (Bi-Atome ersetzen Te-Atome), welche als Dotierungszentren dienen, vermehrt an Grenzschichten entstehen und damit die Ladungsträgerdichte vergrößert wird [49].

Weitere Gruppen erzielten mit ihren Untersuchungen an Materialsystemen wie SiGe, PbTe sowie AgPbSbTe-Verbindungen mit n-Typ oder p-Typ Ladungsträgern ähnlich gute Resultate mit auffällig hohen ZT-Werten [50]. Ausgehend von diesen Erfolgen muss im Bereich der Bulk-Materialien nun verstärkt die Substitution toxischer und seltener Elemente vorangetrieben werden. Dennoch gilt die Nanoveredelung als der wahrscheinlich erfolgversprechendste Ansatz im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit zur Verbesserung der Figure of Merit ZT thermoelektrischer Bulk-Materialien.

Ein letztes aussichtsreiches Konzept zur Steigerung der thermoelektrischen Figure of Merit ZT stellt die Herstellung von Multilagensystemen dar. In einem solchen System kann durch geschicktes Lagenwachstum eine Phononenstreuung am Interface provoziert und damit die thermische Leitfähigkeit herabgesetzt werden. Idealerweise bleibt die elektronische Leitfähigkeit ohne Einbußen erhalten und ein hoher ZT-Wert kann erreicht werden. Es können zwei verschiedene Arten dieser Multilagensysteme unterschieden werden. Bestimmte Multilagen, wie beispielsweise p-Typ Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 Superzellen, die einen bisher einmaligen ZT-Wert von 2.4 erreicht haben, können durch Aufwuchsprozesse künstlich erzeugt werden [33]. Des Weiteren existieren auch Materialsysteme, wie das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte $Ca_3Co_4O_9$, die von selbst in einer für Thermoelektrika günstigen Lagenstruktur aufwachsen. Ein potentieller Einsatzzweck derartiger thermoelektrischer Module liegt – im Gegensatz zu nanoveredelten Bulkmaterialien – in der Mikrochiptechnologie. So ist beispielsweise eine Verwendung dieser Dünnschichtsysteme als integrierter Chipkühler von großer technischer Relevanz.

2.3.2 Das Materialsystem $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$

Obgleich die im vorherigen Kapitel vorgestellten Materialsysteme mitunter sehr gute thermoelektrische Eigenschaften zeigen, sind diese in ihrer Anwendbarkeit dennoch beschränkt. So ist insbesondere im Bereich der Hochtemperatur-Anwendungen eine Limitierung durch materialspezifische Eigenschaften gegeben. Wenn wir Abbildung 2.11 betrachten, wird schnell deutlich, dass ab etwa 700K wenige Materialsysteme für die thermoelektrische Energieerzeugung relevant sind. Konventionelle Thermoelektrika wie Bismuth-Telluride etc. gehen bei Temperaturen um 1000K oftmals in einen anderen Phasenzustand über, zersetzen sich, verdampfen oder schmelzen. Ein anderer gravierender Nachteil bestimmter herkömmlicher Materialien ist deren umweltschädigende Wirkung und teilweise hohe Toxizität. Daneben stellt geringes Vorkommen als natürliche Ressource ein weiteres Ausschlusskriterium dar.

Thermoelektrische Oxide können die hierdurch entstehende Nische im Hochtemperaturbereich

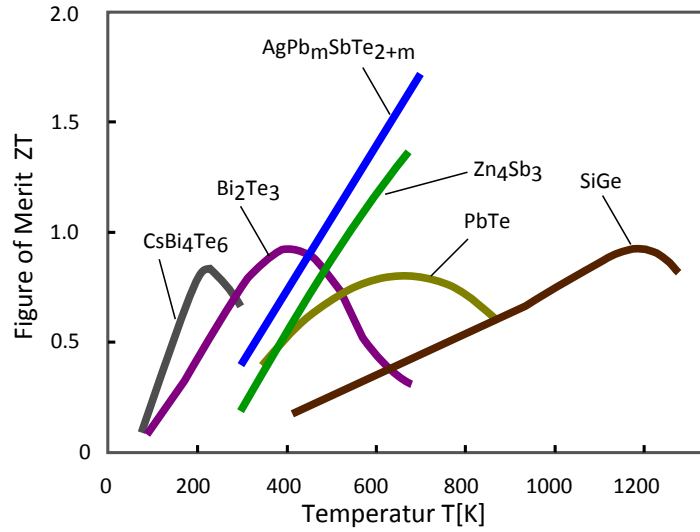


Abb. 2.11: Vergleich thermoelektrischer state of the art Materialien hinsichtlich des jeweils optimalen Temperaturbereichs im Verhältnis zu ihrer Figure of Merit ZT. Nach [51]

ausfüllen, da sie thermisch und chemisch sehr stabil sind und ihre chemische Zusammensetzung in den meisten Fällen keine seltenen und giftigen Elemente enthält [52]. Unter den in Frage kommenden n-Typ Oxidmaterialien wie beispielsweise Al-dotiertes ZnO , In_2O_3 (ZnO)_m und CaMnO_3 ragt in Bezug auf die thermoelektrischen Eigenschaften das Materialsystem $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ heraus. $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ zeichnet sich durch relativ hohe Seebeck-Koeffizienten aus, da seine effektive Masse einen sehr hohen Wert erreichen kann ($m^* = 6 - 10m_0$) [53].

Das halbleitende Oxid SrTiO_3 mit einer indirekten Bandlücke von 3.2 eV kristallisiert in der Perowskit-Struktur ABO_3 (A= Strontium, B= Titan) [54, 55] und besitzt einen Gitterparameter von $a = 0.3905$ nm. Seine Gittereigenschaften, seine herausragende dielektrische Konstante ($\sim 20000@2\text{K}$ [56]), seine chemische Stabilität und sein hoher Schmelzpunkt im undotierten Zustand veranlasste Wissenschaftler bereits vor Jahrzehnten zur Erforschung dieses Oxids. Abbildung 2.12a stellt den kristallinen Aufbau des hochdotierten Materials dar. Wie aus der schematischen Atomkonfiguration hervorgeht, wird jedes Sauerstoffion von vier Strontiumionen und sechs Sauerstoffionen umgeben. Ein einzelnes Strontiumion wird von zwölf Sauerstoffionen umgeben. Das Titankation Ti^{4+} im Zentrum der Zelle wird auf der Fläche von sechs Sauerstoffanionen O^{2-} im Abstand von $a/2 = 0.195$ nm oktaedrisch umgeben sowie von Strontiumkationen Sr^{2+} an den Eckplätzen. Die TiO_6 -Oktaeder werden in Abbildung 2.12 rechts zusammen mit einer exemplarischen Niobsubstitution dargestellt.

Das ursprünglich nicht leitende Oxid Strontiumtitanat kann entweder durch Erzeugung von Sauerstoffleerstellen oder durch Dotierung in einen degenerierten Halbleiter mit metallischen

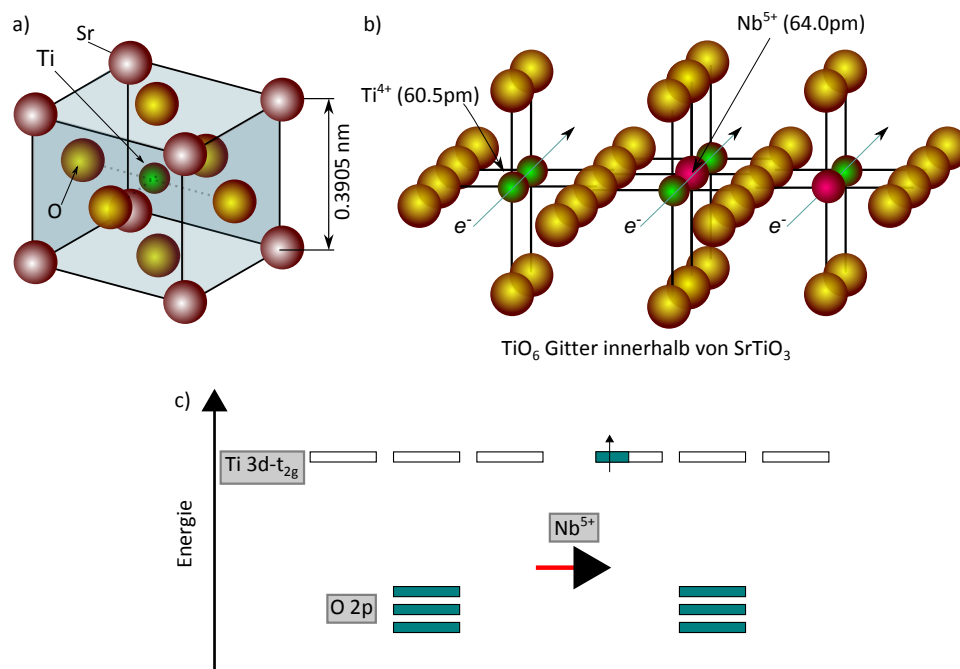


Abb. 2.12: a) Darstellung der kubischen Einheitszelle von Strontiumtitanat. Die Abbildung veranschaulicht das Perowskitgitter mit der Gitterkonstante von $a=0.3905$ nm. b) stellt zur Verdeutlichung der Niobsubstitution sowie der bevorzugten Stromflussrichtung die Atomkonfiguration der Titanoxid Oktaeder dar. In c) wird die Elektronenkonfiguration in Abhängigkeit vom Titanaustausch durch Niob illustriert. Nach [53]

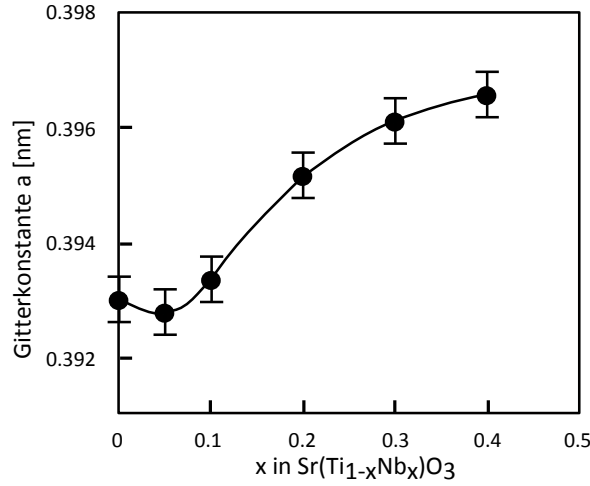


Abb. 2.13: Abhängigkeit der Gitterkonstante von der Niobkonzentration. Nach [57]

Eigenschaften umgewandelt werden. Durch Substitution der Titanatome mit Niob, das eine Valenzelektronenkonfiguration von Nb^{5+} aufweist, wird die Elektronenkonfiguration des Gesamtsystems verändert (siehe Abbildung 2.12 c). Auf diese Weise kann die Ladungsträgerdichte von $n_e \approx 10^{15} \text{cm}^{-3}$ für $SrTiO_3$ auf $n_e = 2.4 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ für $SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O_3$ erhöht werden [58].

Die Substitution wirkt sich außerdem auf die Gitterkonstante der Zelle aus [59]. Wie aus Abbildung 2.13 zu entnehmen ist, steigt die Gitterkonstante ab einem Substitutionswert von 0.05 stetig an. Eine Gitteraufweitung kann durch Veränderung der Bandstruktur wiederum eine Erhöhung der effektiven Masse verursachen [60]. Ebenso können eine Verringerung des Überlapps zweier benachbarter Titan-Orbitale und die Art der Dotierungsposition die effektive Masse beeinflussen. Eine Dotierung von Strontiumtitanat mit Lanthan, das die Strontiumposition besetzt, führt zu einer Abnahme der effektiven Masse, im Gegensatz dazu bewirkt eine Substitution von Titan mit Niob eine Zunahme der effektiven Masse [61]. Eine Erhöhung der Konzentration von Niob schränkt jedoch die Ladungsträgermobilität infolge der Massezunahme ein und ist so gemäß Gleichung 2.31 für thermoelektrische Anwendungen zu vermeiden.

Die Zugabe von Niob setzt darüber hinaus die thermische Leitfähigkeit des Materials um 20% auf 8.8 W/(mK) herab [53], was durch die deutlich größere Atommasse von Niob (93u) gegenüber Titan (48u) und die damit verbundene Beeinflussung der Phononstreuung zu erklären ist. Mit einem Seebeck-Koeffizienten von etwa $-160 \mu\text{V/K}$, einer Figure of Merit $ZT = 0.37$ und der Möglichkeit, diese Werte durch verschiedene Schichtkonfigurationen noch zu steigern, stellt hoch Nb-dotiertes $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ das mit Abstand erfolgversprechendste n-typ Oxid dar [62].

2.3.3 Das Materialsystem $Ca_3Co_4O_9$

Metalloxide sind aufgrund ihrer für gewöhnlich niedrigen Ladungsträgermobilität sowie einer durch niedrige Atommassen bedingten hohen thermischen Leitfähigkeit im Hinblick auf thermoelektrische Anwendungen lange Zeit vernachlässigt worden. Bis zum Jahr 1997 wurden für p-typ Oxide lediglich ZT-Werte von 0.14 bei 1600K für das Materialsystem $LaCrO_3$ erreicht. Erst mit der Entdeckung hoher Seebeck-Koeffizienten α für Na_xCoO_2 [63] wurde das thermoelektrische Potential der Oxide erkannt, die im Gegensatz zu den bis dahin technisch eingesetzten Thermoelektrika nur wenig toxisch sind [22]. Insbesondere die Entdeckung supraleitender

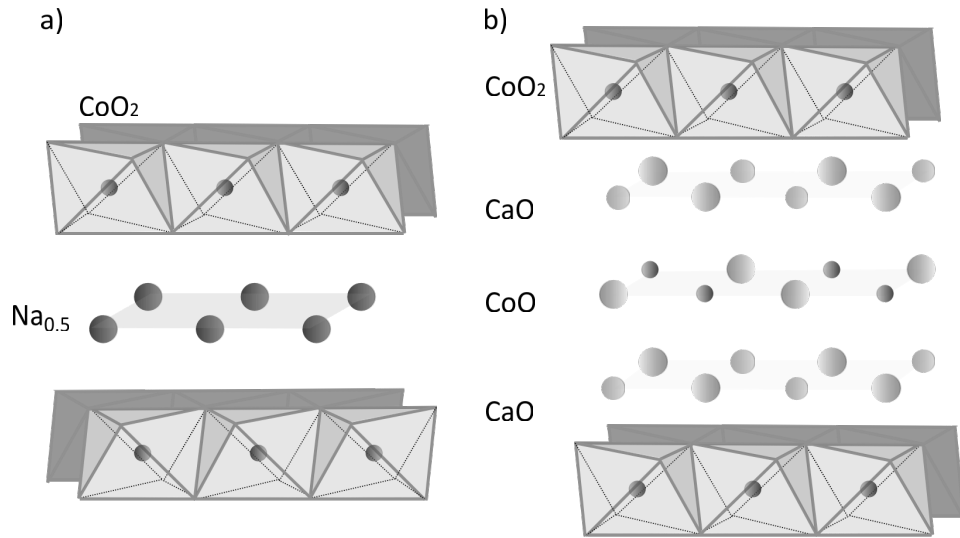


Abb. 2.14: a) Darstellung der Na_xCoO_2 -Struktur mit blau eingezeichneten Na^+ -Kugeln. CoO_2 -Oktaeder bilden eine umklammernde Schicht. Nach [64] b) zeigt im Vergleich die schematische Darstellung der Einheitszelle von $Ca_3Co_4O_9$

Eigenschaften unter 30K in einer hydratisierten Phase $Na_3CoO_2 \cdot yH_2O$ führte zu verstärkten Forschungsanstrengungen auf diesem Materialgebiet [65].

Der Seebeck-Koeffizient von Na_xCoO_2 erreicht für Einkristalle bei Raumtemperatur einen Wert von $\alpha \sim 80 \mu V/K$ bei gleichzeitig niedrigem elektrischen Widerstand $\rho \sim 0.2 m\Omega cm$ [22]. Somit beträgt der Power Factor $Pf = S^2/\rho = 50 \times 10^{-4} W/K^2 m$. Dabei hängt der Widerstand stark von der Kristallinität des Materials ab, da der Wert auf $\rho \sim 3 m\Omega cm$ für polykristallines Material bei Raumtemperatur ansteigt. Bei einer Temperatur von 800K steigt der Widerstand des Einkristalls von $\rho \sim 0.2 m\Omega cm$ auf $\rho \sim 0.52 m\Omega cm$. Ähnlich verhält sich der Verlauf des Widerstands bei polykristallinen Material, hier ist eine Zunahme von $\rho \sim 2 m\Omega cm$ auf $\rho \sim 3.6 m\Omega cm$ zu beobachten. Der sehr viel höhere elektrische Widerstand bei polykristallinen Material wird sowohl durch erhöhte elektrische Widerstände an Korngrenzen und durch die

Verdrehung der Kristalle zueinander in Kombination mit einer Anisotropie des elektrischen Widerstandes erklärt[66]. Epitaktisches Wachstum erhöht demnach die elektrische Leitfähigkeit in diesen Systemen. Gleichmaßen erhöht sich die thermoelektrische Kraft α für den Einkristall bei 800K auf $\alpha \sim 200\mu\text{V/K}$ und für das polykristalline Material auf $\alpha \sim 170\mu\text{V/K}$. Erstaunlicherweise sinkt die thermische Leitfähigkeit in einkristallinen Proben von $\kappa = 19.0\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ auf $\kappa = 5.1\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Für das polykristalline Material verändert sich der Wert der thermi-

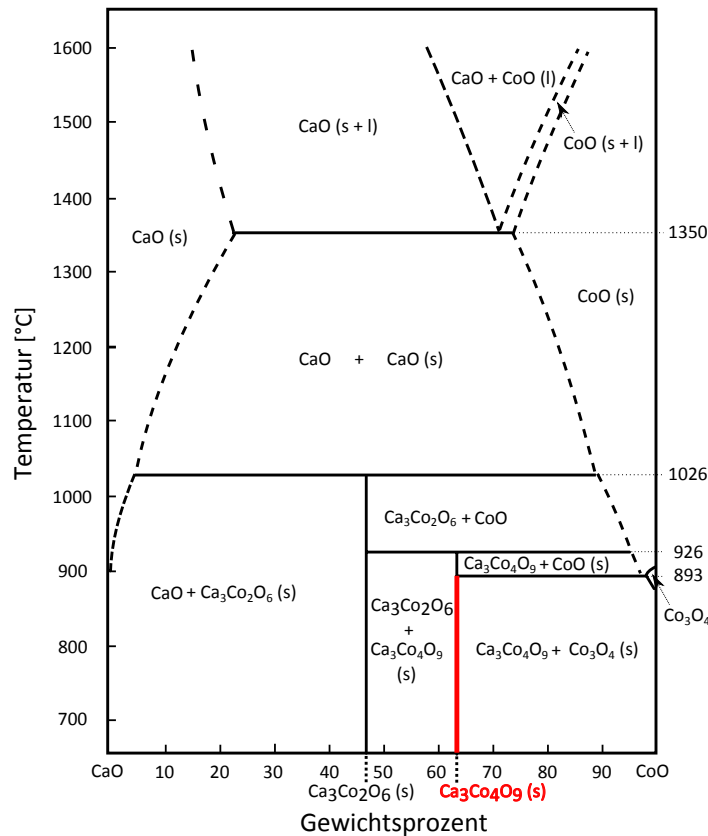


Abb. 2.15: Die Abbildung zeigt das 1968 ermittelte Phasendiagramm von Calciumcobaltoxid nach [67]

schen Leitfähigkeit kaum, bleibt jedoch im Vergleich zu anderen thermoelektrischen Oxiden mit $\kappa = 2\text{W}/(\text{mK})$ bzw. $\kappa = 2.1\text{W}/(\text{mK})$ niedrig, was darauf zurückzuführen ist, dass Na_xCoO_2 zur PGEC-Familie gehört [66].

Das Gitter des Materialsystems besteht aus einer CoO_2 -Lagenstruktur, welche in der CdI-Struktur kristallisiert und durch Lagen von Natriumionen Na^+ unterschiedlicher Konzentrationen getrennt wird ($0.3 < x < 1$). Ein gravierender Nachteil von Na_xCoO_2 ist – neben seiner Feuchteempfindlichkeit – seine geringe Stabilität bei hohen Temperaturen. Mithilfe eines Capings kann diese Problematik zwar überwunden werden, die Herstellung dieser Schutzschicht

bedeutet jedoch einen erheblichen Mehraufwand.

Ein weiteres Metalloxid mit herausragenden thermoelektrischen Eigenschaften ist das in dieser Arbeit untersuchte Misfit-System $Ca_3Co_4O_9$, das aufgrund seiner strukturellen Zusammensetzung auch $[Ca_2CoO_3]_{0.62}[CoO_2]$ geschrieben wird. Das Materialsystem konnte 1968 erstmalig synthetisiert werden. Zeitgleich erfolgte die Veröffentlichung eines zusammensetzungsabhängigen Phasendiagramms [67] (siehe Abbildung 2.15). Im Zuge der Untersuchung von Na_xCoO_2 -Systemen Anfang 2000 wurde Calciumcobaltoxid auch als potentielles Thermoelektrikum wahrgenommen und entsprechend detailliert analysiert [68, 69].

Die Struktur des $Ca_3Co_4O_9$ -Systems wurde durch zwei voneinander unabhängige Forschungs-

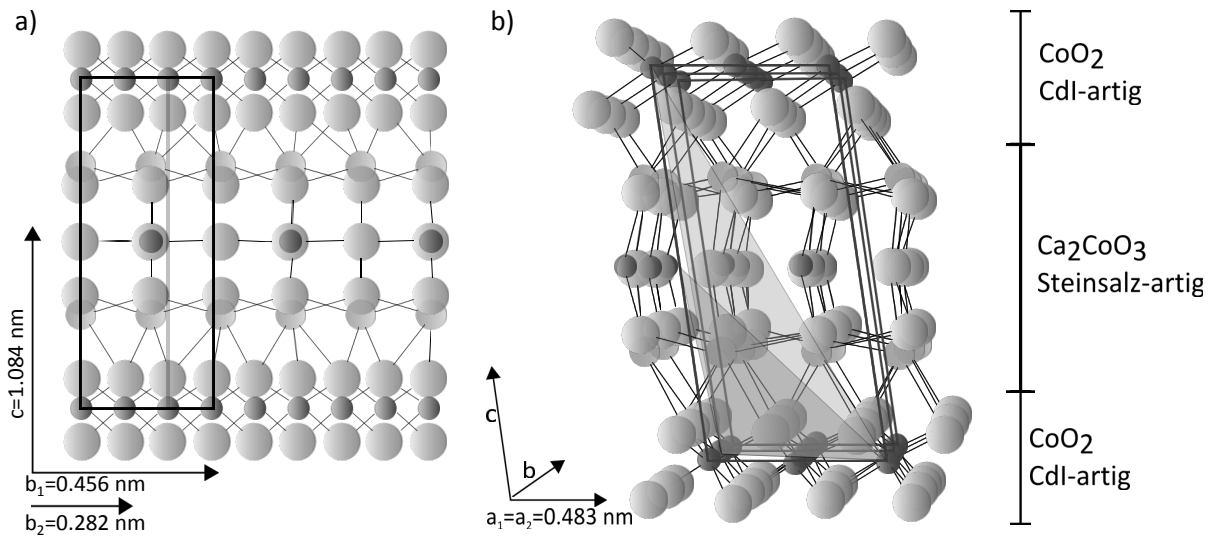


Abb. 2.16: a) Schematische Darstellung der Einheitszelle von $Ca_3Co_4O_9$. Die verzernten CoO_2 -Oktaeder, die die Eckpositionen besetzen, sind hierbei besonders hervorgehoben. Nach [70]. Die Zeichnung b) rechts davon zeigt das Materialsystem mit Fokus auf die Anordnung der Atome in ihren Untersystemen. Zusätzlich sind die (111)-Ebene (grünlich) und die (112)-Ebene (rötlich) dargestellt, nach [71].

gruppen untersucht. Anhand ihrer Messungen identifizierten die Gruppen um Masset und Miyazaki zwei monokline Untersysteme für Calciumcobaltoxid. Zum einen das bereits aus Na_xCoO_2 bekannte Cdl-artige Untersystem CoO_2 und zum anderen Ca_2CoO_3 -Schichten, die in ihrer Struktur dem Steinsalz ähneln. Anstelle des Natriums befindet sich im Falle des $Ca_3Co_4O_9$ aber eine NaCl-artige Schicht — diese besteht wiederum aus alternierenden CaO , CoO , CaO -Schichten — zwischen den pseudohexagonalen CoO_2 -Schichten (siehe Abbildung 2.16). Beide Systeme haben in ihrem Gesamtsystem die Zellparameter a , c und β gemein, jedoch unterscheidet sich der Gitterparameter b der jeweiligen Unterstruktur erheblich (siehe Tabelle 2.1). Die Ähnlichkeit mit Na_xCoO_2 wird ferner deutlich, wenn die Stöchiometrie des thermoelek-

trischen Oxids $[Ca_2CoO_3]_{0.62}[CoO_2]$ leicht modifiziert wird. Aus der steinsalzartigen Schicht wird – analog zur oben beschriebenen Natriumschicht – durch Verringerung der Sauerstoff- und Calciumanteile eine ausschließlich calciumhaltige Schicht. Das Co wird dabei nur in der CdI-artigen Unterstruktur eingebaut. Diese Ca_xCoO_2 -Phase kann mit ihrer Gitterkonstante $c \approx 0.54$ nm Stapelfehlerenergien kompensieren und damit während des Wachstums dünner Schichten durch Anpassung der Wachstumsbedingungen provoziert werden. Des Weiteren ist das Gesamtkristallsystem dieser Materialkonfiguration monoklin mit $\beta \approx 98^\circ$ und die Symmetriegruppe von $Ca_3Co_4O_9$ entspricht nach Hermann Mauguin C2/m (vgl. Tabelle 2.1).

Die magnetischen Eigenschaften von $Ca_3Co_4O_9$ wurden 2003 von Sugiyama et al. für einkristalline Plättchen mittels DC-Suszeptibilitätsmessungen ermittelt. Dabei konnten drei magnetische Übergänge detektiert werden [72].

- Bei $T_{spin-state-transition} = 380K$ erfolgt ein Übergang des paramagnetischen High-Spin und Intermediate Spin der Co^{3+} - und Co^{4+} -Ionen zu einem paramagnetischen Low-Spin und Intermediate-Spin Zustand.
- Bei $T_{spin-density-wave} = 27K$: Magnetischer Übergang aufgrund eines Spindichtewellenübergangs
- Bei $T_{ferri-magnetic-transition} = 19K$ kommt es zu einem ferrimagnetischen Übergang, der aufgrund seiner Übergangstemperatur zeitgleich mit dem Spindichtewellenzustand existiert.

Messungen an dünnen Schichten von $Ca_3Co_4O_9$ – gewachsen mittels PLD auf Saphir (0001)-Substraten — von Moubah et al. zeigen ebenso zwei magnetische Übergänge bei 19K und 370K, jedoch keinen dritten Übergang aufgrund der Defektstruktur der gemessenen Proben [73].

Die thermoelektrischen Eigenschaften von $Ca_3Co_4O_9$ sind nicht eindeutig mit bestimmten Zahlenwerten anzugeben, da die bisherigen Veröffentlichungen verschiedene Daten liefern. Sehr unterschiedliche Werte wurden bisher für den spezifischen Widerstand parallel zur ab -Ebene ermittelt. Für einkristalline Proben reicht diese Spanne von $2.3m\Omega cm$ bis $40m\Omega cm$. [69, 75, 76] Dünne Filme dieser Materialklasse erreichen Werte zwischen $3m\Omega cm$ und $10m\Omega cm$ [68, 77, 78]. Damit ist der spezifische Widerstand etwa um den Faktor 10 höher als bei optimierten Na_xCoO_2 -Schichten. Die Leitung erfolgt hierbei ausschließlich über die CoO_2 -Schichten, wobei das steinsalzartige Ca_2CoO_3 als Ladungsträgerreservoir für Löcher und gleichzeitig als Phononenglas dient. Messungen entlang der c -Achse haben zudem einen deutlich erhöhten Wert für den Widerstand und damit eine starke Anisotropie gezeigt [79]. Zudem konnte eine günstige Beeinflussung der thermoelektrischen Eigenschaften von $Ca_3Co_4O_9$ über eine Substitution von Calcium mit Bismuth erreicht werden, so dass weitere Optimierungen über verschiedene Dotierungen aussichtsreich sind [78, 80–87].

Struktur nach Grebille et al.	
chemische Formel	$[Ca_2CoO_3]_{0.62} [CoO_2]$
Kristallsystem	monoklin
Zellparameter [nm]	
Erstes Untersystem	$a_1 = 0.48309$ $b_1 = 0.45615$ $c_1 = 1.08360$ $\beta = 98.134^\circ$
Zweites Untersystem	$a_2 = 0.48309$ $b_2 = 0.28192$ $c_2 = 0.108360$ $\beta = 98.134^\circ$
Raumgruppe	$C2/m (1, \delta, 0) s_0$
$\delta = b_1/b_2$	

Tab. 2.1: Die Tabelle zeigt die aus Neutronenexperimenten ermittelten Werte für beide Untersysteme von $Ca_3Co_4O_9$ sowie die Art des Kristallsystems und seine Raumgruppe [74].

Verschiedene Forschungsgruppen beschreiben das temperaturabhängige Verhalten des elektrischen Widerstandes über das Modell des „small polaron hopping“, [88, 89]. Gemäß diesem Modell hüpfen Löcher von Co^{4+} - zu Co^{3+} -Ionen:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.56)$$

mit E_a Aktivierungsenergie (typische Werte: 0.031-0.091eV [88].)

Im Gegensatz zu unspezifischen Werten (dieser ist stark von der Qualität des Kristalls abhängig und variiert deswegen sehr stark) für den spezifischen Widerstand, kann der Seebeck-Koeffizient von $Ca_3Co_4O_9$ relativ eindeutig bestimmt werden. Dieser bewegt sich mit über $+125\mu V/K$ bei Raumtemperatur in einem vergleichsweise hohen Bereich [68, 69, 75–78]. Aufgrund der Tatsache, dass es sich um einen positiven Seebeck-Koeffizienten handelt, kann auf Löcher als Ladungsträger geschlossen werden. In der Literatur wird der Seebeck-Koeffizient des Materials $Ca_3Co_4O_9$ anhand zweier Modelle beschrieben. Über eine modifizierte Mott-Gleichung ergibt sich:

$$\alpha(T) = \frac{c_e}{n} + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \cdot \left. \frac{\partial \ln \mu}{\partial E} \right|_{E=E_f} \quad (2.57)$$

mit elektronische spezifische Wärme c_e und energieabhängige Mobilität μ [90].

Zum anderen findet sich eine modifizierte Heikes Formel zur Beschreibung des Seebeck-Koeffi-

zienten von $Ca_3Co_4O_9$:

$$|\alpha| = \frac{-k_B}{e} \cdot \ln \left(\frac{g_3}{g_4} \cdot \frac{x}{1-x} \right) \quad (2.58)$$

mit der Ladungsträgerkonzentration x (abhängig von Co^{4+}) sowie g_3 und g_4 als mögliche Spinzustände für Co^{4+} - bzw. Co^{3+} -Ionen [91]

Messungen des Wärmeleitkoeffizienten an Bulk-Systemen lassen auf eine Temperaturunabhängigkeit des selbigen schließen. Mit Werten von $\kappa \approx 1-3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ liegt der Wärmeleitkoeffizient in ähnlichen Bereichen wie für polykristalline Na_xCoO_2 -Systeme.

Vergleich thermoelektrischer Eigenschaften aus verschiedenen Veröffentlichungen						
Autor Veröffentlichung	Masset et al.	Miyazaki et al.	Shikano et al.	Limette et al.	Sugiura et al.	Sun et al.
Probenart	Einkristall	Polykristall	Einkristall	Einkristall	Dünnschicht	Dünnschicht
Spezifischer Widerstand [$\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$]	10-40	15	2.3	3.75	3	4-5.5
Seebeck-Koeffizient [$\mu\text{V/K}$]	125	133	125	130	125	125
Pf berechnet [$\mu\text{W/K}^2\text{cm}$]	1.6	1.2	6.8	4.5	5.2	3.1
Wärmeleitfähigkeit [mW/Kcm]		10	30			

Tab. 2.2: Die tabellarische Auflistung thermoelektrisch relevanter Eigenschaften von $Ca_3Co_4O_9$ bei Raumtemperatur ermöglicht einen Vergleich der im Rahmen verschiedener Publikationen durch unterschiedliche Forschungsgruppen veröffentlichten Bestwerte.[68, 69, 75–78]

2.4 Substrate für heteroepitaktisches Wachstum

In den folgenden Ausführungen werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Substrate für das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ kurz vorgestellt. Nach einer Einführung in die physikalischen Eigenschaften von Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) wird Iridium sowie das Wachstum dieser Materialien auf Siliziumsubstraten genauer beschrieben. Auf die Darstellung von Strontiumtitanat als Substratmaterial kann verzichtet werden, da dessen Eigenschaften bereits hinlänglich erläutert wurden.

2.4.1 YSZ/Si

Für die überwiegende Mehrheit der in dieser Arbeit beschriebenen Schichtsynthesen wurde das Materialsystem Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) als Substratunterlage gewählt, da es eine Vielzahl technologisch relevanter Eigenschaften für das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ aufweist, auf die im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird. Dabei erfolgt trotz des Gittermisfits von etwa 5.7% zwischen den beiden Materialien epitaktisches Wachstum. Die Verwendung von Si[100] mit YSZ Pufferschicht als Substrat (YSZ/Si[100]) für das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ eröffnet darüber hinaus die Möglichkeit der Implementierung dünner thermoelektrischer Schichten direkt in die Siliziumtechnologie. Das epitaktische Wachstum von YSZ auf Silizium erfolgte mittels PLD und wurde schon 1994 von Karl et al. beschrieben [92].

Die technische Relevanz von Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid kann an zahlreichen Beispielen belegt werden. Durch seine thermische und mechanische Stabilität ist YSZ prädestiniert für Anwendungen als Oberflächenschutzschicht stark beanspruchter Bauteile z.B. in den Bereichen Maschinenbau oder Medizintechnik [93, 94]. YSZ besitzt zudem eine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit, weshalb es auch für Membrananwendungen (beispielsweise in Li-Ionen Batterien) von Bedeutung ist [95]. Aufgrund seiner hohen dielektrischen Konstante von ca. 20-29 und den damit verbundenen Möglichkeiten hinsichtlich einer Minimierung von Leckströmen in MOSFET-Anwendungen, gilt YSZ neben anderen Oxiden wie HfO_2 als potentieller Ersatz für SiO_2 -Gates [96].

Die nachfolgende Abbildung zeigt das Phasendiagramm von YSZ, das die drei Hauptphasen und die überragenden thermischen Eigenschaften des Materials veranschaulicht. Bis zu einer Temperatur von 1170°C bleibt reines Zirkonoxid als monokline Phase erhalten und wechselt erst bei darüber liegenden Temperaturen in die tetragonale Phase. Ab einer Temperatur von 2370°C kommt es zu einem finalen kubischen Phasenübergang, der bis zur Schmelztemperatur von 2680°C bestehen bleibt [97, 98]. All diese Phasenübergänge sind reversibel, jedoch muss für die Umkehrung des monoklinen Phasenübergangs die Temperatur um etwa 150°C gegenüber dem sich während der Aufheizphase vollziehenden monoklinen Phasenübergang herabgesenkt

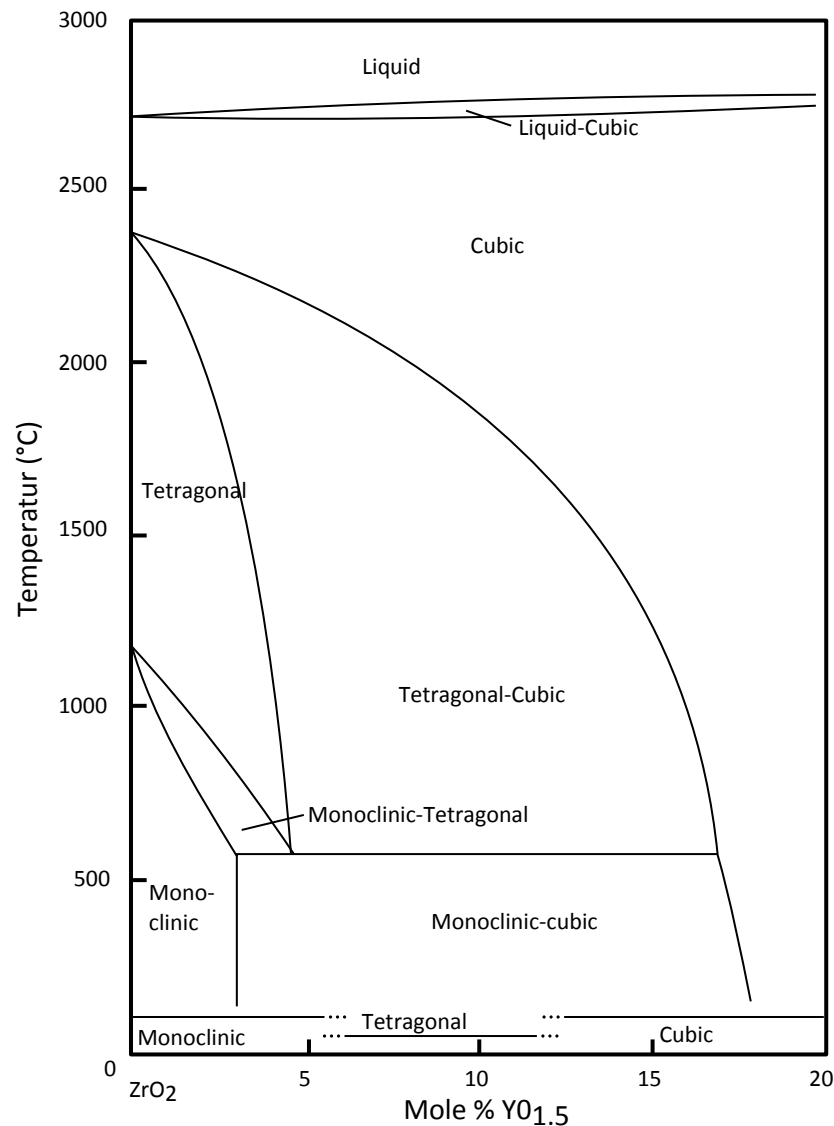


Abb. 2.17: Phasendiagramm von YSZ nach Scott[97]

werden. Durch Zugabe von Metalloxiden ist eine Phasenstabilisierung in unterschiedlichen Temperaturbereichen möglich, was das Potential dieses Materialsystems verdeutlicht. Das legierte Gitter stabilisiert sich dabei durch den partiellen Austausch von Zirkon durch Yttrium, wobei Sauerstofffehlstellen die unterschiedliche Wertigkeit der Y^{3+} - und Zr^{4+} -Ionen kompensieren. Für das im Rahmen der vorliegenden Arbeit umgesetzte epitaktische Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ ist sowohl die Gitterkonstante von kubischem YSZ wie auch von tetragonalem YSZ von Relevanz. Je nach Konzentration des Yttriumanteils ($x = 12 - 25\%$ Mol $YO_{1.5}$) ergibt sich für die

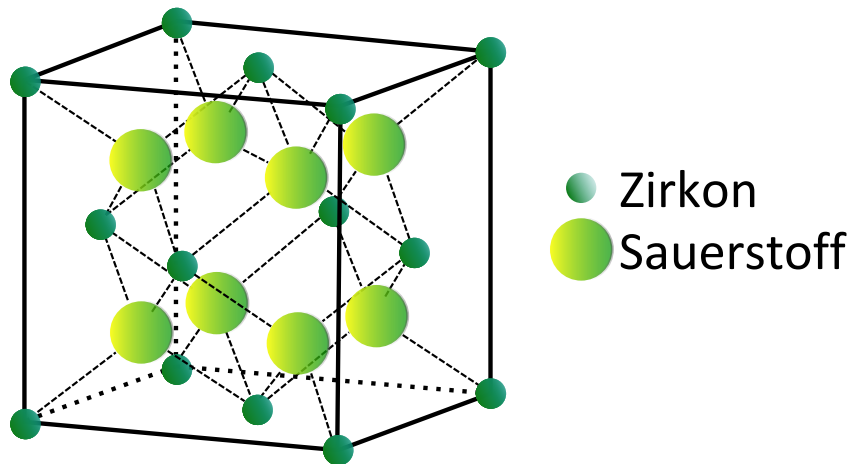


Abb. 2.18: Gitter vom unlegierten ZrO in seiner kubischen Phase

kubische Phase folgende Gitterkonstante a [97]:

$$a = 0.51169 + 0.01526x \text{ nm} \quad (2.59)$$

Da beim Wachstum von YSZ auf Silizium mittels PLD stets auch die tetragonale Phase ($x = 12 - 25\%$ Mol $YO_{1.5}$) als unerwünschte Fremdphase vorkommt, ist eine Betrachtung der Gitterkonstante auch hier unerlässlich. Die Gitterkonstante leitet sich wie folgt her:

$$a = 0.50801 + 0.03532x \text{ nm} \quad (2.60)$$

$$c = 0.51944 + 0.03045x \text{ nm} \quad (2.61)$$

Für diese Arbeit wurden vorwiegend Substrate mit kubischen YSZ-Schichten mit etwa 12 mol% $YO_{1.5}$ Gehalt verwendet. Folglich betrug deren Gitterkonstante 5.149 nm. Das kubische Gitter von Zirkonoxid, welches in einer CaF_2 -Struktur wächst, ist in Abbildung 2.18 veranschaulicht. Die tetragonale Phase ergibt sich aus einer Verzerrung dieses Gitters entlang der c-Achse über die Sauerstoffatome. Für Dünnschichten beträgt der elektrische Widerstand von YSZ etwa 1200 Ωcm [99] und liegt damit deutlich über den Werten, die thermoelektrische Oxide erreichen. Gleichzeitig ist die thermische Leitfähigkeit von YSZ mit etwa 1-2 W/(Km) [100] in einem niedrigeren Bereich als Calciumcobaltoxid selbst angesiedelt.

2.4.2 Ir/YSZ/Si

Das direkte Wachstum der thermoelektrischen Oxide $Ca_3Co_4O_9$ und $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ auf Metallen zur epitaktisch gewachsenen Kontaktierung ist ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit, da es für die Realisierung thermoelektrischer Generatoren unabdingbar ist, niederohmige Kontakte herzustellen. Darüber hinaus ermöglicht das direkte Wachstum auf Metallfilmen Verbesserungen im Hinblick auf Designfreiheit bei der Herstellung thermoelektrischer Module. Als metallische Komponente wurde aufgrund seiner herausragenden physikalischen Eigenschaften und aufgrund der Tatsache, dass es epitaktisch auf YSZ wächst, hauptsächlich Iridium verwendet, auf das im Folgenden eingegangen werden soll.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten epitaktischen Iridiumsubstratschichten (Ir/YSZ/Si)

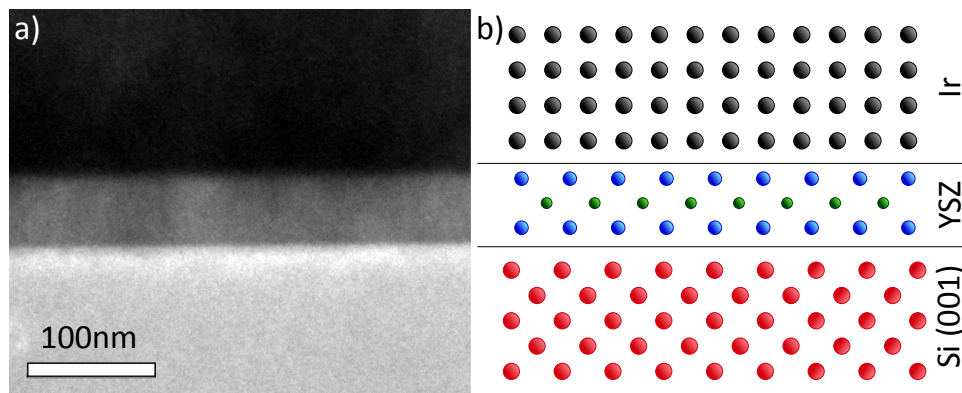


Abb. 2.19: a) Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahme von Ir/YSZ/Si. b) Schematische Darstellung des verwendeten Schichtsystems. Das YSZ dient in diesem Falle als Pufferschicht zwischen Iridiumfilm und Siliziumwafer, nach [101]

wurden mittels Elektronenstrahlverdampfen hergestellt und entsprechen der in Abbildung 2.19 dargestellten Schichtabfolge.

Die thermische Ausdehnung von Iridium variiert von Raumtemperatur bis etwa 1200K zwischen Werten von ca. $6.5 \times 10^{-6} 1/K$ bis $8.92 \times 10^{-6} 1/K$ [102] und bewegt sich damit im Bereich von $Ca_3Co_4O_9$ ($9 \times 10^{-6} 1/K$) [103] und $SrTiO_3$ ($10.4 \times 10^{-6} 1/K$) [104].

Der Schmelzpunkt des Materials liegt bei 2727K, jedoch bildet dessen bei Rotglut entstehende stabile Oxidschicht (IrO_2) oberhalb von 1369K flüchtiges IrO_3 [105].

Bei Iridium handelt es sich um ein inertes Material, das von nahezu keiner chemischen Ätzlösung angegriffen werden kann [106] (Ausnahmen sind beispielsweise auf 100°C erwärmtes Königswasser).

Ein entscheidender Vorteil liegt im geringen Gittermisfit zwischen $SrTiO_3$ und Iridium, das eine Gitterkonstante von 0.383nm aufweist, weshalb das Wachstum von Iridium auf $SrTiO_3$ bereits erfolgreich umgesetzt werden konnte [107]. Zudem kann das Edelmetall trotz eines erheblichen Gittermisfits von 25% epitaktisch auf YSZ aufgewachsen werden. Dies ist laut Gsell et

al. über den spezifischen Wachstumsmechanismus “Liquid-Like-Coalescence” zu erklären [108]. Zu beachten ist hierbei insbesondere die Tatsache, dass sich das Iridium zum Ausgleich des Misfits nicht diagonal zum Substrat ausrichtet ($a_{Ir} = 0.383$ nm, $a_{Ir\text{dia}} = 0.383\text{nm} \times \sqrt{2} = 0.54$ zu $a_{YSZ} = 0.51 - 0.519$ nm, stöchiometrieabhängig), sondern Kubus auf Kubus wächst und die Verzerrung über die Schichtdicke ausgleicht.

Kapitel 3

Dünnschichtsynthese

Dieses Kapitel erklärt die verschiedenen Arten der Dünnschichtsynthese, die in der vorliegenden Arbeit von maßgeblicher Relevanz waren. Einleitend wird die Technik des Elektronenstrahlverdampfens beschrieben, ehe das RF-Sputtern erläutert wird. Schließlich wird auf das Hauptsyntheseverfahren dieser Arbeit, die gepulste Laserablation (Pulsed Laser Deposition) eingegangen und der Aufbau der dafür konzipierten Ablationskammer vorgestellt.

3.1 Elektronenstrahlverdampfen

Das Elektronenstrahlverdampfen stellt ein Syntheseverfahren dar, welches, wie alle anderen im Folgenden vorgestellten Wachstumsarten, zur physikalischen Gasphasenabscheidung gehört. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verfahren hauptsächlich zum Aufdampfen von Ir auf $SrTiO_3$ - wie auch YSZ-gepuffertes Si[100] verwendet. Da der Schmelzpunkt von Ir bei ca. 2727K [105] liegt und die Herstellung reiner Filme angestrebt wurde, war die Technik des Elektronenstrahlverdampfens in diesem Fall alternativlos [109].

Das Prinzip des Elektronenstrahlverdampfens beruht auf einem Elektronenstrahl, der durch Anlegen einer Beschleunigungsspannung von ca. 8keV entsteht und mit Hilfe eines Magneten zentral auf das zu verdampfende Material fokussiert wird. Auf diese Weise wird das in einem wassergekühlten Tiegel befindliche Verdampfergut erhitzt und schließlich zum Verdampfen gebracht. Durch exakte Zentrierung des Strahls kann eine Kontamination durch das Tiegelmateriale dabei weitestgehend verhindert werden (siehe Abbildung 3.1). Zur Überwachung der Schichtdicke wird ein wassergekühlter Schwingquarz eingesetzt, welcher durch Frequenzanalyse über eine Software ausgelesen wird. Dies ermöglicht sowohl eine in-situ-Anzeige der Wachstumsrate (hier üblicherweise 0.1-0.3 nm/s), als auch der aktuellen Schichtdicke. Bei einem Druck in der Kammer von typischerweise etwa 10^{-6} mbar wird das Substrat zusätzlich über einen

Bornitridheizer bei einer Temperatur von 600°C gehalten. Das Verdampfergut trifft schließlich auf das geheizte Substrat und es kommt zum Filmwachstum.

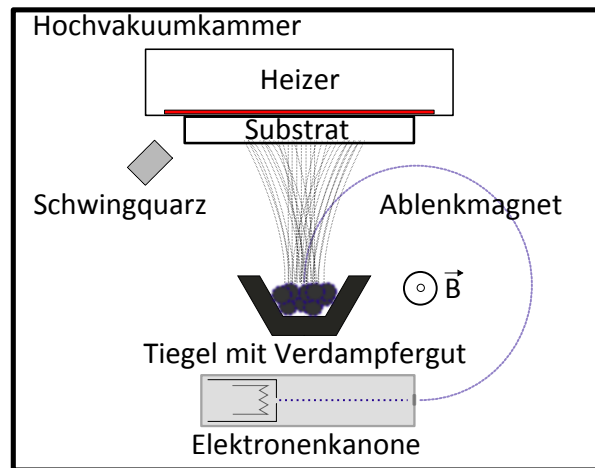


Abb. 3.1: Die Abbildung zeigt den schematischen Aufbau des verwendeten Elektronenstrahlverdampfers mit Elektronenkanone, Tiegel und Schwingquarz zur Überwachung der Schichtdicke.

3.2 Sputtern

Zur Herstellung dünner Metallfilme kam neben der oben beschriebenen Technik des Elektronenstrahlverdampfens auch das Sputtern (oder Kathodenzerstäubung) zum Einsatz. Dieses Verfahren wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit hauptsächlich zur Anfertigung von Aluminiummasken verwendet. Anschließend erfolgte ein Ätzzvorgang der nicht maskierten Bereiche mit Argon-Ionen, bevor etwaige Aluminiumreste in einem letzten Prozessschritt nasschemisch entfernt wurden.

Beim Sputtern treffen hochenergetische Partikel auf ein Target und lösen dort ein oder mehrere Oberflächenatome heraus, welche im Idealfall ein Zielsubstrat erreichen und sich dort als Schicht absetzen [110].

Die Sputteranlage, welche für diese Arbeit verwendet wurde, arbeitet hauptsächlich mit Argonionen. Die einfachste Variante des Sputterns stellt das DC-Sputtern dar, bei dem eine zwischen Target (Kathode) und Substrat (Anode) angelegte Gleichspannung ein Gleichfeld erzeugt. Bei ausreichend großer Spannung kommt es in Abhängigkeit vom Abstand der Elektroden und des Gasdrucks zur Bildung eines Plasmas. Die dadurch in Richtung der Kathode beschleunigten Ionen führen zum gewünschten Abtrag des Targets.

Aufgrund unzureichender Schichtqualität und Homogenität des gesputterten Aluminiums musste auf eine alternative Sputterkammer zurückgegriffen werden. Das Hochfrequenzsputtern (auch

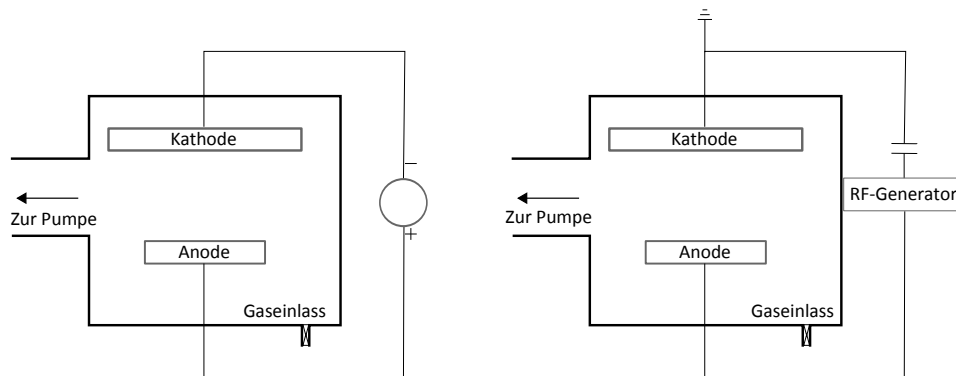


Abb. 3.2: Die Abbildung links zeigt den schematischen Aufbau einer DC-Sputterkammer. Rechts daneben ist zum Vergleich eine RF-Sputter-System dargestellt.

RF-Sputtern von **R**adio **F**requency) unterscheidet sich im Wesentlichen durch ein hochfrequentes Wechselfeld (typischerweise 13.56 MHz) anstelle einer Gleichspannung, weshalb in diesem Fall auch nicht leitendes Targetmaterial verwendet werden kann. Ein weiterer Vorteil des RF-Sputterns besteht darin, dass zur Aufrechterhaltung des Plasmas ein geringerer Hintergrunddruck ausreicht, was zu homogenen und dichteren Schichten führt. Aus diesem Grund ist die Hochfrequenzvariante auch für leitende Materialien wie das hier verwendete Aluminium von Interesse. Bedingt durch unterschiedliche Massen von Elektronen und Ionen oszillieren nur die Elektronen innerhalb des Arbeitsgases und ionisieren es dadurch weiter, während die Ionen auf die im Vergleich zur Anode negativer geladene Kathode beschleunigt werden und das Targetmaterial herauslösen.

3.3 Pulsed Laser Deposition

Die gepulste Laserablation (PLD steht für Pulsed Laser Deposition) wurde erstmalig 1965 von Smith und Turner experimentell angewandt [111]. Durch die Verwendung eines Rubinlasers waren diese Versuche jedoch nicht sehr erfolgreich. Erst der Fortschritt der Lasertechnologie verhalf der gepulsten Laserablation zur Etablierung als konkurrenzfähige PVD-Technik. Insbesondere die Entwicklung von Nd:YAG Lasern und die Erfindung des Excimerlasers waren in diesem Zusammenhang von Bedeutung, da Excimerlaser im UV-Bereich arbeiten und damit das emittierte Laserlicht viel effizienter bei geringer Eindringtiefe vom Targetmaterial absorbiert werden kann.

Das Prinzip der Ablation basiert auf fokussierten Laserpulsen, die durch ein Eintrittsfenster auf ein Target in einer Vakuumkammer treffen (siehe Abb. 3.3). Dabei übertragen die etwa 20-30ns dauernden Pulse Energiedichten von bis zu 6 J/cm^2 . Die Wellenlänge des hier verwendeten

Krf-Excimerlasers beträgt 248nm. Das Target für die Herstellung komplexer Oxide entspricht der Stöchiometrie der zu wachsenden Schicht, wobei die aufgewachsene Filmstöchiometrie zusätzlich über den einzustellenden Druck und die Energiedichte am Target beeinflusst wird [112]. Ab einer Schwellenenergiedichte kommt es durch die extrem schnell erfolgende Absorption (im Bereich weniger Nanosekunden) zu einer Erhitzung der Targetoberfläche und letztendlich zur Emission von Targetmaterial in Form einer charakteristischen, keulenförmigen Plasmawolke, die in der Fachliteratur unter dem Begriff Plume bekannt ist. Die eben genannte Schwellenenergiedichte hängt jedoch wieder von der verwendeten Wellenlänge des Lasers und den Absorptionseigenschaften des Targets ab [113]. Aufgrund der sehr kurzen Prozessdauer wird fast die gesamte freigesetzte Energie auf den Plume übertragen. Dieser setzt sich je nach Targetmaterial aus Atomen, Molekülen, Ionen, Clustern und Droplets zusammen. Alle Effekte, die zur Entstehung des Plumes beitragen, werden unter dem Begriff Primäreffekte zusammengefasst. Als Droplets werden aus dem Target herausgerissene makroskopische Partikel bezeichnet, welche die Qualität des Filmes maßgeblich beeinflussen können. Unmittelbar nach der Laser-Target-Wechselwirkung erreicht die herausgelöste Materialzusammensetzung des Targets das nur wenige Zentimeter entfernte, meist geheizte Beschichtungssubstrat. Die zeitliche Abfolge stellt sich dabei wie folgt dar [114]:

- Der Laserpuls (Wellenlänge im UV-Bereich) mit einer sehr kurzen Dauer (bis 20ns) und mit einer hohen Energiedichte im Bereich bis zu $6\text{J}/\text{cm}^2$ erreicht zum Zeitpunkt $t=0$ das Lasertarget und regt als erstes das Elektronensystem an. Nach der Absorption mit geringer Eindringtiefe (im Nanometer Bereich) des hochenergetischen Laserlichts kommt es zur Übertragung der Elektronenanregung auf das Gitter und letztendlich zur stöchiometrischen Ablation des Targetmaterials. Diese folgenden Primäreffekten können auftreten:

- **Kollisionen**

Darunter zählt die Wechselwirkung zwischen Photonen und der Targetoberfläche, insbesondere den dort befindlichen Ionen. Diese Effekte sind jedoch aufgrund der Masselosigkeit der Photonen als untergeordnet einzuschätzen. Lediglich indirekte Kollisionseffekte können signifikante Auswirkungen auf den PLD-Prozess in Form von Ionenbeschleunigungen nach der Bildung des Plasmas haben [115, 116].

- **Thermisches Ablatieren**

Zum thermischen Ablatieren kommt es infolge der kurzzeitigen extremen Erhitzung der Targetoberfläche. Erreicht diese dabei den Schmelz- oder Siedepunkt des Targets, kann ein thermisches Verdampfen nicht ausgeschlossen werden [115, 116].

- **Elektronische Effekte**

Unter dem Begriff elektronische Effekte werden alle Anregungs- und Ionisationseffekte im Zusammenhang mit der Wechselwirkung zwischen Target und Laserlicht verstanden [115, 116].

- Auf der Targetoberfläche bildet sich ab $t = 0.1\mu\text{s}$ aufgrund des sehr kurzen Pulses mit der sehr hohen Energiedichte ein Plasma – dieses besteht im Wesentlichen aus Atomen, Molekülen und Ionen des Targetmaterials – aus.
- Zum Zeitpunkt $t = 2\mu\text{s}$ entfernt sich das Plasma als Plume stark gerichtet senkrecht von der Targetoberfläche weg.
- Der Plume erreicht die Substratoberfläche etwa bei $t = 4\mu\text{s}$ und scheidet sich dort ab.
- Durch die permanente hochfrequente Energieübertragung kann es zusätzlich zu folgenden Effekten kommen:
 - **Delamination**
Insbesondere bei nicht einkristallinen Targets kann es durch die andauernde Schockwirkung zum Abblättern ganzer Schichten der Targetoberfläche kommen. [115, 116].
 - **Dropletbildung**
Dieser Effekt tritt häufig bei Metallen auf, die eine ungleichmäßige Oberfläche besitzen. Exponierte Bereiche schmelzen demnach schneller, schnüren sich regelrecht ein und lösen sich als Droplets [115, 116].

Auf diese Weise scheidet sich nach und nach das gewünschte Material in Pulspaketen auf der Substratoberfläche ab. Bei einer Pulsfrequenz von 3 Hz wurde in dieser Arbeit eine Rate von $\frac{0.1\text{nm}}{\text{s}}$ erreicht. Wäre es ein kontinuierlicher Materialfluss, so würden über $\frac{8\mu\text{m}}{\text{s}}$ deponiert werden.

Das Target hingegen erwärmt sich bei moderaten Pulsfrequenzen von 3 Hz und einer Energie von etwa 600mJ durch den Laserbeschuss kaum. Daher ist dieses Verfahren geradezu prädestiniert für die stöchiometrische Übertragung sehr komplexer Oxide auf ein beliebiges Substrat.

Darüber hinaus wechselwirkt das Material, das die Oberfläche senkrecht verlässt, auf seinem Weg zum Substrat im Rahmen sekundärer Mechanismen einerseits mit dem eingestellten Hintergrundgas (im Fall dieser Arbeit mit Sauerstoff O_2), andererseits mit den im Plume enthaltenen Atomen, Molekülen, Ionen, Clustern und Droplets sowie mit dem Laserstrahl selbst.

Zusätzlich kann durch das Erhitzen der Substratoberfläche während des Prozesses die Phase des Materials eingestellt werden.

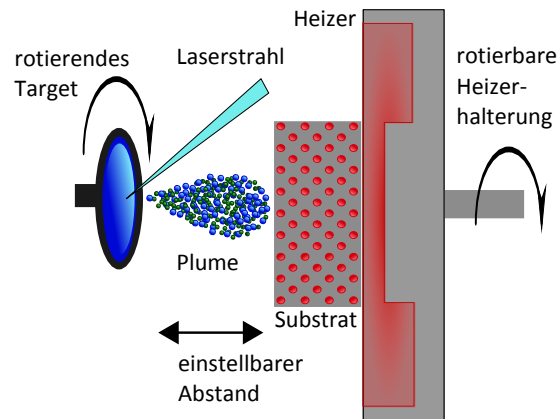


Abb. 3.3: Illustration der eingesetzten Anordnung der gepulsten Laserablation anhand einer Darstellung der maßgeblichen Elemente Laserstrahl, Target und Substrat auf einem Heizer.

3.3.1 Aufbau der Depositionskammer

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Laserablationskammer aufgebaut, welche über ein angeschlossenes RHEED-System die in-situ Charakterisierung während des Filmwachstums ermöglicht. Im Rahmen der Entwicklung dieser Kammer musste der vorhandene KrF-Excimer Laser, welcher mit einer Wellenlänge von 248nm arbeitet, so eingebunden werden, dass das Wachstum epitaktischer Oxidfilme ermöglicht wird. Die größte Schwierigkeit hinsichtlich der Planung der neuen Ablationskammer ergab sich aus der Notwendigkeit eines zusätzlichen Eingangs für den Elektronenstrahl des RHEED-Systems. Lange Zeit galt es als hinzunehmende Einschränkung, dass sich die Schichtwachstumsüberwachung ausschließlich für Systeme, die im UHV ab 10^{-6} mbar arbeiten, eignete, da andernfalls kein zuverlässiger Betrieb des Elektronenstrahls gewährleistet war. Erst mit der Einführung doppelt differentiell gepumpter Systeme konnten auch Untersuchungen bei 0.02 mbar Hintergrundgas durchgeführt werden.[117] Als zusätzliche konstruktive Einschränkung muss beachtet werden, dass der Elektronenstrahl mit einem streifenden Einfallswinkel von unter 5° auf das Substrat treffen muss. Da in dieser Arbeit die Schichten bei relativ hohen Sauerstoffdrücken von $10^{-3} - 10^{-1}$ mbar gewachsen wurden, muss auch bei dieser Anlage ein doppelt differentiell gepumptes System verwendet werden, um die geringe mittlere freie Weglänge der Elektronen im Elektronenstrahl in diesem Druckbereich durch die gewöhnlich hohen partiellen Gasdrücke bei der Laserablation entgegenzuwirken (Konsequenzen durch einen instabilen Elektronenstrahl wären u.a. geringe Filamentstabilität, Intensitätsverluste des Beugungsbildes durch Streuung etc.). Aus diesem Grund muss eine zweite Pumpstufe (siehe 3.4) mit einer Öffnung von etwa 500µm möglichst nah an die Substratoberfläche herangeführt werden, wobei diese zweite Pumpstufe wiederum unter keinen Umständen den Laserstrahl kreuzen darf. Da die gebeugten Elektronenstrahlen allerdings nicht vor Streu-

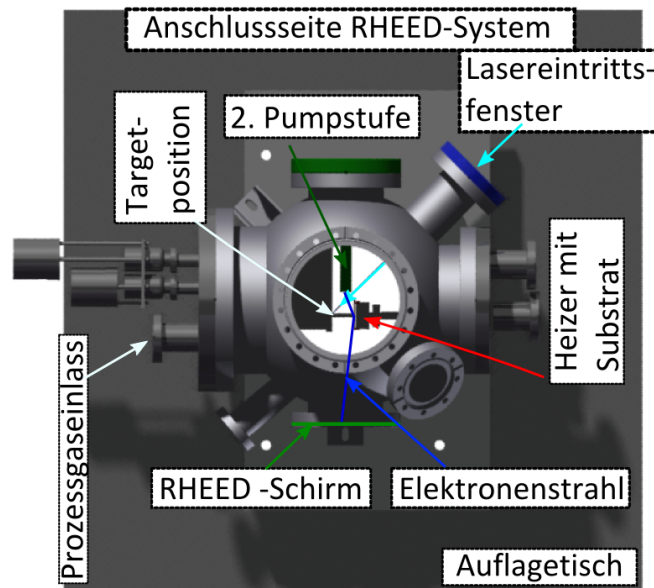


Abb. 3.4: CAD-Zeichnung der Depositionsanlage mit Darstellung aller Flansche. Von großer Bedeutung ist die Ausrichtung der RHEED-Kanone (grün) im Zusammenhang mit dem Lasereintrittsfenster (blau). Ebenfalls abgebildet sind Target- und Heizermanipulation sowie die 2. Pumpstufe für das differenzielle Pumpen.

ung mit dem Umgebungsgas geschützt werden können, muss der RHEED-Schirm so positioniert werden, dass er sich möglichst in unmittelbarer Substratnähe befindet. Trotz der beschriebenen Erschwernisse konnte schließlich eine passende Kammer unter optimaler Ausnutzung der prozessbedingten Vorgaben entwickelt werden (siehe Abbildung 3.4).

Des Weiteren war die Entwicklung eines Hochtemperaturheizers erforderlich, der in Sauerstoffatmosphäre bis zu einer Temperatur von ca. 1000°C zuverlässig arbeitet. Hierzu wurden Silizium infiltrierte SiC-Rohlinge mittels Güte geschalteten Nd:YAG-Laser meanderförmig ausgeschnitten und auf einer speziellen Hochtemperaturoedelstahlhalterung fixiert (siehe 3.5a). Die Steuerung sowie Justierung der Spannungs-Strom-Rampe erfolgt über das Netzteil und einen Computer.

Außerdem wurde ein Targetmanipulator entworfen, der vier scheibenförmige gesinterte Targets – in dieser Arbeit $Ca_3Co_4O_9$ und $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ – mit einem Durchmesser von jeweils etwa 1.5 cm aufnehmen kann. Alternativ eignen sich auch einkristalline $SrTiO_3$ -Substratplättchen, wodurch eine sehr dropletarme Schichtqualität erzielt werden konnte. Ein weiterer großer Vorteil dieses speziell auf die Kammer abgestimmten Targetmanipulators liegt in der Möglichkeit, Multilagen automatisiert wachsen zu lassen. Im Kontrollprogramm kann für jedes Target die Pulsfrequenz, die Pulsanzahl sowie die Anzahl der sich wiederholenden Wechsel eingestellt

werden. Dabei erfolgt der Targetwechsel in-situ bei Unterbrechung der Laserpulse, um unerwünschte Kontaminationen zu vermeiden. Auf diese Weise können beispielsweise Multilagensysteme mit nur einer eingebauten Monolage bei gleichzeitiger in-situ RHEED-Überwachung gewachsen werden.

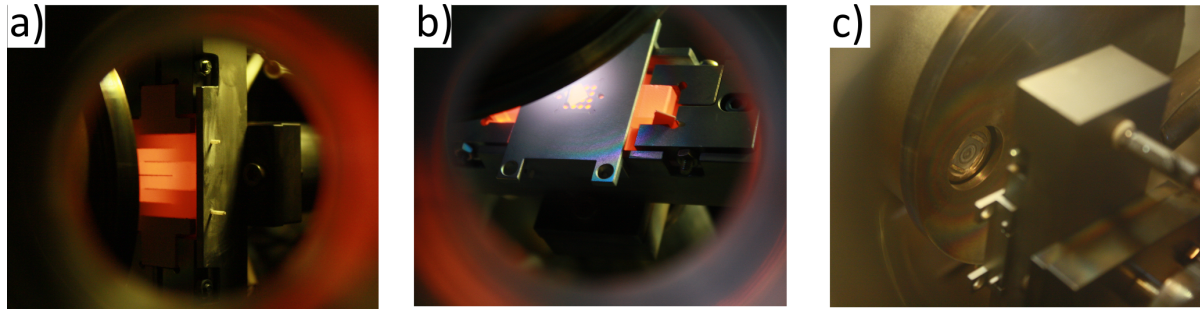


Abb. 3.5: a) Meanderförmiger Heizer. b) Schrägansicht des Heizers. Deutlich zu erkennen ist auch der Plasmaplume, der als hell leuchtendes Licht erscheint. Auf dem Substrathalter befindet sich zum Zeitpunkt der Aufnahme ein Strontiumtitanatsubstrat. c) Die Abbildung zeigt den Targethalter, auf dem ein einkristallines Substratplättchen montiert ist. Ebenfalls zu erkennen ist ein Schild, das die drei anderen Targets vor Hitze und Fremdkontamination schützt.

3.3.2 Targetherstellung

Im Rahmen der PLD haben sich zwei Arten der Targetherstellung etabliert. Zum einen das sog. Sol-Gel Verfahren, welches sich als zu aufwendig und – im Falle von $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ und $Ca_3Co_4O_9$ – nicht zielführend erwiesen hat, sowie das einfachere Sinterverfahren. Die Herstellung hochwertiger hochdotierter $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ -Targets erfolgte gemäß einem der Literaturrecherche [118] entnommenen Verfahren. Eine Mischung aus hochreinem $SrCO_3$, TiO_2 und Nb_2O_5 muss je Mörservorgang etwa 1 Stunde in Isopropanol gemörsert werden, ehe das daraus entstandene Pulver für vier bis sechs Stunden in einem Ofen bei 1350°C unter andauerndem Sauerstoffzufluss erhitzt wird.

Zunächst ist jedoch eine exakte Berechnung der benötigten Ausgangsmaterialien erforderlich. Für die tablettenförmigen Targets wurde eine Gesamtmasse von etwa $M_{ges} = 3\text{g}$ benötigt. Ausgehend von den molaren Massen m_{el} wird die Stoffmenge n_{ges} auf folgende Weise berechnet:

$$n_{ges} = \frac{M_{ges}}{m_{Sr} + x \cdot m_{Ti} + (1 - x) \cdot m_{Nb} + 3 \cdot m_O} \quad (3.1)$$

mit m_{Sr} molare Masse Strontium, m_{Ti} molare Masse Titan, m_{Nb} molare Masse Niob, m_O molare Masse Sauerstoff und x bzw. $1 - x$ Dotierungskonzentration. Nach Ermittlung der Stoffmenge

kann anhand der gewünschten Dotierungskonzentration die Masse der Ausgangsstoffe berechnet und entsprechend abgewogen werden:

$$M_{SrCO_3} = n_{ges} \cdot m_{SrCO_3} \quad (3.2)$$

$$M_{TiO_2} = x \cdot n_{ges} \cdot m_{TiO_2} \quad (3.3)$$

$$M_{NbO_{2.5}} = (1 - x) \cdot n_{ges} \cdot m_{NbO_{2.5}} \quad (3.4)$$

Im Anschluss an einen ersten Ofenprozess folgt die röntgenanalytische Untersuchung des Pulvers, bevor der Mörser- und Ofenprozess solange wiederholt wird, bis sich auswertbare Röntgenreflexe zeigen. Anhand der Peakpositionen einer röntgenanalytischen $\theta - 2\theta$ Messung kann die Gitterkonstante kubischer Zellen mit folgender Formel berechnet werden:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \Theta} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3.5)$$

Eine derartige Messung ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Die entsprechende Auswertung findet sich in Tabelle 3.1. Durch einen Vergleich des theoretischen Werts der Gitterkonstante von $SrTiO_3$ (3.905 \AA) mit den Messwerten der selbst hergestellten Targets aus $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ (3.96 \AA) kann die tatsächliche Niobkonzentration des analysierten Targets berechnet werden, da

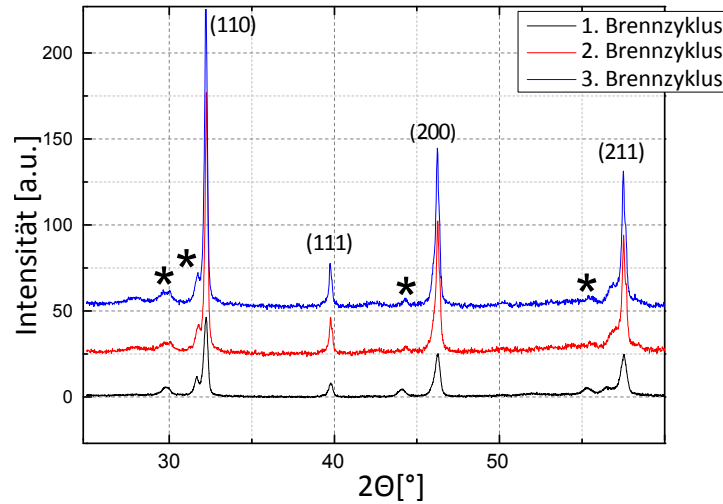


Abb. 3.6: Röntgendiagramm eines $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ -Targets. Die (100) (bei $2\Theta = 22.8$)- und (210) (bei $2\Theta = 52.3$)-Reflexe werden aufgrund der allgemein niedrigen Intensität der Probe nicht angezeigt. Peaks, welche nicht zuzuordnen sind werden mit * dargestellt.

die Gitteraufweitung konzentrationsabhängig ist, wie Abbildung 2.13 veranschaulicht. Demnach ergibt sich hier ein Niobanteil von 20 bis 30 Prozent.

Das fertige Pulver wird mittels eines eigens konzipierten Presswerkzeuges in die entsprechende Form gebracht und im Ofen bei 1350°C gesintert. Abschließend wird das Target mit Hilfe eines vakuumfesten, hitzeresistenten Keramikklebers (Resbond 919) mit dem für den Targetrotator konzipierten Halter verklebt.

Sintervorgang für Niob dotiertes Strontiumtitanat						
h	k	l	$2\Theta_{berechnet}$	$2\Theta_{gemessen}$	$\Delta 2\Theta$	Gitterkonstante
1	0	0	22.754	—	—	—
1	1	0	32.397	31.81	-0.57	3.975 Å
1	1	1	39.975	39.39	-0.57	3.959 Å
2	0	0	46.472	45.85	-0.62	3.955 Å
2	1	0	52.346	—	—	—
2	1	1	57.787	57.07	-0.72	3.95 Å

Tab. 3.1: Auswertung der Messungen von 3.6. Die berechneten und röntgenanalytisch gemessenen 2θ -Werte zeigen eine deutliche Linksverschiebung der Peaks und damit eine Aufweitung der Gitterzelle, was als starkes Indiz für die Substitution der Titanatome durch Niob zu werten ist.

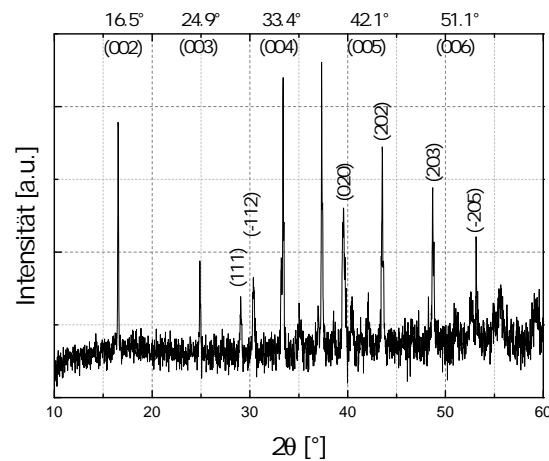


Abb. 3.7: Das Diagramm zeigt die Pulver-Röntgenmessung eines $Ca_3Co_4O_9$ -Targets. Zur besseren Überschaubarkeit wurden die für die späteren Schichten wichtigen (00l)-Reflexe waagrecht indiziert.

Für die Herstellung von $Ca_3Co_4O_9$ -Targets wurde ein sehr ähnlicher Sinteransatz gewählt. Hierzu wurden die Ausgangsmaterialien Co_3O_4 und $CaCO_3$ in stöchiometrisch passenden

Verhältnissen mit dem Lösungsmittel Isopropanol gemörsert und anschließend bei 900°C unter Sauerstoffatmosphäre gesintert. Der Sauerstoffgehalt spielte bei der Auswahl der Ausgangskomponenten eine untergeordnete Rolle, da der Ofenprozess und der Sauerstoffhintergrunddruck im nachfolgenden PLD-Prozess eine Anpassung an den phasenspezifischen Sauerstoffgehalt gewährleisten. Nach zweimaliger Wiederholung des Vorgangs wurde das Pulver röntgenanalytisch untersucht (siehe Abb. 3.7). Nachdem sich signifikante Peaks im $\theta - 2\theta$ -Scan für das Materialsystem gezeigt haben, wurde dieses in Form gepresst und abschließend einmalig gesintert.

3.3.3 Substratpräparation

Für das Lage-für-Lage Wachstum von Dünnschichten ist die Beschaffenheit der Substratoberfläche von entscheidender Bedeutung. Neben einem möglichst geringen Misfit zwischen den Gitterkonstanten von Substrat und Schicht ist insbesondere eine glatte Oberfläche mit atomaren Stufen ein wichtiges Kriterium für den Wachstumserfolg [119]. Eine Reinigungsprozedur vor Prozessbeginn ist für jedes Substrat durchzuführen. Hierfür eignet sich ein fünfzehn minütiges Ultraschallbad in Aceton. Anschließend muss das Substrat zur Vermeidung eventueller Schlieren nochmals mit Isopropanol gereinigt und mit Stickstoffgas getrocknet werden. Alternativ kann das Substrat auch mit einem sehr weichen, Isopropanol getränkten Tuch abgewischt und auf diese Weise von groben Verunreinigungen befreit werden. Bei Einhaltung der gebotenen Sorgfalt führen beide Methoden zum gewünschten Ergebnis.

Für das Wachstum von $SrTiO_3$ mittels Laserablation unter RHEED- Kontrolle ist eine chemische Substratbehandlung zur Beseitigung amorpher Oberflächen und zur Gewährleistung von Oberflächen mit atomaren Stufen viel entscheidender. Zur TiO_2 -Terminierung der Substratoberfläche wurde ein etabliertes Ätzverfahren mit gepufferter Flusssäure NH_4F-HF (BHF, buffered HF) gewählt [120–124]. Zu diesem Zweck wird das Substrat nach Koster et al. [124] vor dem BHF-Ätzvorgang in ein mit destilliertem Wasser gefülltes Glas gegeben und anschließend in ein Ultraschallgerät gestellt, damit auf der Oberfläche – diese besteht aus Bereichen mit SrO- und TiO_2 -Terminierungen – Strontiumhydroxydverbindungen ($Sr(OH)_2$) entstehen. Diese können von der Ätzlösung deutlich leichter angegriffen werden als die TiO_2 -Bereiche. Der Ätzvorgang in BHF (kommerziell hergestellte Lösung mit einem Mischungsverhältnis $HF : NH_4F = 12.5 : 87.5 \%$) sollte die Dauer einer halben Minute nicht übersteigen, da andernfalls bereits erste Ätzlöcher entstehen (siehe Abb. 3.8c). Wie sich herausstellte, beeinträchtigen vereinzelte Ätzlöcher das Lage-für-Lage-Wachstum zwar nicht, bei zu langer Ätzdauer wird die Oberfläche jedoch massiv angegriffen, weshalb epitaktisches Wachstum infolgedessen nicht mehr möglich ist.

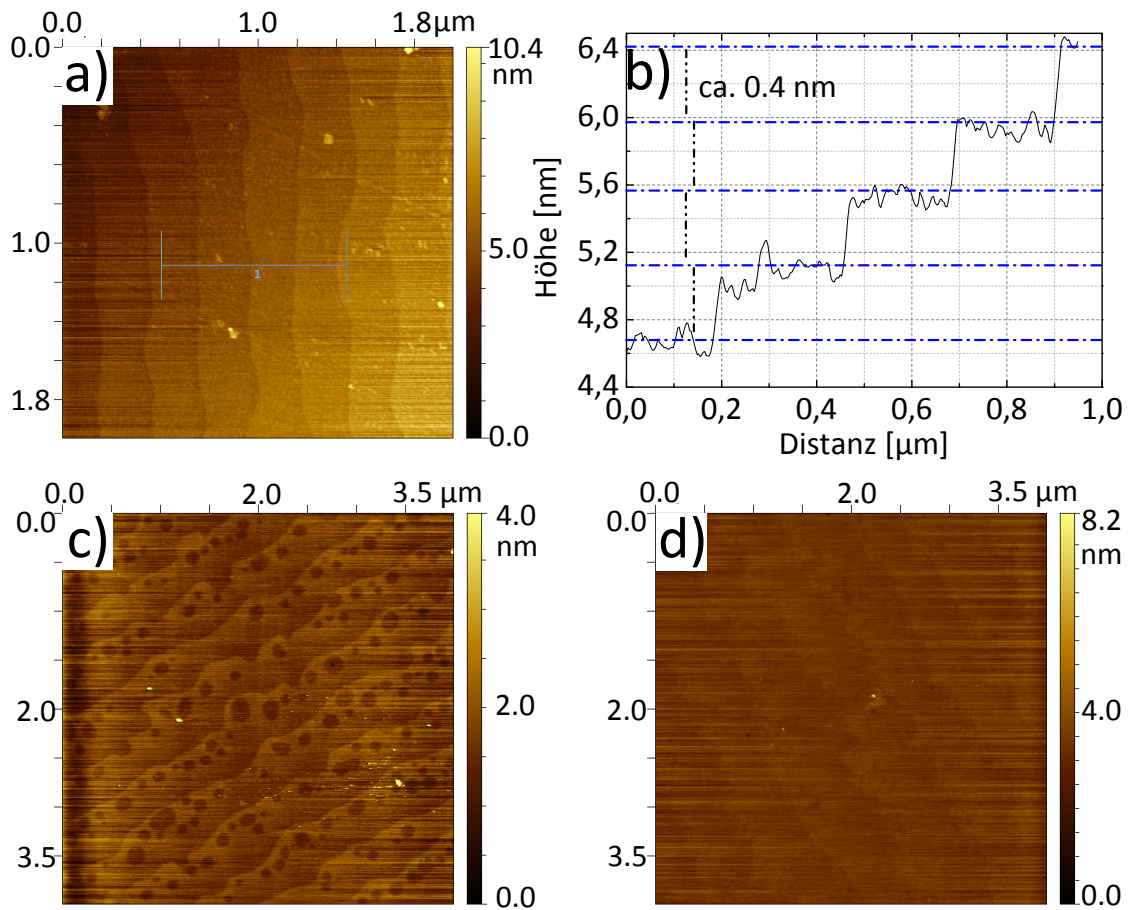


Abb. 3.8: Die drei AFM-Aufnahmen zeigen unterschiedlich behandelte SrTiO_3 -Substrate. Bild a) Perfekt TiO_2 -terminierte Oberfläche ohne Ätzlöcher nach der Behandlung mit BHF. b) zeigt das Höhenprofil der Oberfläche aus Aufnahme a). Die Stufenhöhe entspricht etwa 4 \AA und bewegt sich damit im Bereich der Gitterkonstante von SrTiO_3 . In Aufnahme c) ist eine Vielzahl an Ätzlöchern erkennbar, jedoch ist die Oberflächenbeschaffenheit für das angestrebte Lage-für-Lage-Wachstum durchaus ausreichend. Das letzte Bild d) zeigt eine unbehandelte Probe. Hier lassen sich allenfalls Stufen erahnen.

Kapitel 4

Analytische Methoden

Die folgenden Abschnitte liefern einen Überblick über die Analysemethoden, mit deren Hilfe eine Charakterisierung der erfolgreich synthetisierten Dünnschichtoxide durchgeführt wurden. Zu Beginn des Kapitels erfolgt eine detaillierte Beschreibung der Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)-Methode. Anschließend soll das verwendete Atomic Force Microscopy (AFM) sowie das Rasterelektronenmikroskop (REM) genauer erläutert werden, da diese Geräte im Rahmen der Oberflächencharakterisierung zum Einsatz kamen. Zudem werden die verschiedenen Betriebsmodi der Röntgendiffraktion (XRD) beschrieben, die im Hinblick auf die durchgeführten Strukturanalysen von Bedeutung sind. Des Weiteren werden die Möglichkeiten der Stöchiometriebestimmung anhand von Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) aufgezeigt. Mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und der hochauflösenden TEM (HR-TEM) wurde u.a. auch die Epitaxie der hergestellten Schichten untersucht, weshalb diese hier ebenfalls Erwähnung findet. Die elektrischen Messungen erfolgten an mehreren Aufbauten und werden zusammengefasst im Unterpunkt HTS (für Hochtemperatur Seebeck-Aufbau) beschrieben.

4.1 Reflection High Energy Electron Diffraction: RHEED

Erste RHEED Experimente wurden bereits 1928 von Nishikawa und Kikuchi durchgeführt [125, 126]. Ihren eigentlichen Durchbruch verdankt diese Technik jedoch der Entdeckung der sog. RHEED-Oszillationen (1981) [127]. Eine Besonderheit dieses Analyseverfahrens stellt die Entstehung eines Beugungsbildes durch einen streifend einfallenden Elektronenstrahl dar, was eine äußerst sensitive Oberflächenbeurteilung ermöglicht. Aufgrund der Tatsache, dass der Elektronenstrahl beim Wachstumsprozess mit dem ablatierten Schichtmaterial vernachlässigbar wechselwirkt (der Raum vor der Substratoberfläche wird freigelassen), kann die RHEED-

Methode, wie hier geschehen, zur in-situ Überwachung von epitaktischen Schichtwachstum verwendet werden [128].

4.1.1 RHEED-Beugung

Für die Durchführung einer RHEED-Messung muss der Elektronenstrahl in einem sehr kleinen, streifenden Einfallswinkel auf das zu untersuchende Substrat treffen. Die Elektronen-Energie wird auf einen festen Wert im Bereich zwischen ca. 10keV und 35keV eingestellt. Das auf einem Fluoreszenzschirm erkennbare Beugungsbild kann in seiner Entstehung über die kinematische Streutheorie, insbesondere über die Laue-Gleichung hergeleitet werden. Demnach entsteht konstruktive Interferenz, wenn die Differenz aus gebeugtem Wellenvektor \vec{k}' und einfallendem Wellenvektor \vec{k}_0 exakt dem reziproken Gittervektor \vec{G} entspricht.

$$\vec{k}' - \vec{k}_0 = \vec{G} \quad (4.1)$$

Zu beachten ist die Tatsache, dass aufgrund des streifenden Elektronenstrahleinfalls die z-Komponente in Richtung der Probenormalen, welche das Eindringen der Elektronen in die Probe beschreibt, vergleichsweise klein ist und Energien unter 1000eV erreicht. Infolge dieser quasi zwei-dimensionalen Oberflächenbetrachtung aufgrund der fehlenden Information über die z-Richtung wird das reziproke Gitter nicht zu Punkten eines dreidimensionalen Gitters, sondern zu reziproken Stangen. Für die Berechnung der Ewald-Kugel mit Radius $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$ muss die Wellenlänge der Elektronen bekannt sein:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0e}\sqrt{U + \frac{eU^2}{2c^2m_0}}} \quad (4.2)$$

mit h Plancksches Wirkungsquantum, m_0 Ruhemasse Elektron, e Elementarladung, c Lichtgeschwindigkeit, U Beschleunigungsspannung. $\frac{eU^2}{2c^2m_0}$ entspricht einem relativistischen Korrekturterm aufgrund der sehr hohen Elektronenenergien bei Beschleunigungsspannungen von bis zu 35 keV. Werden alle Konstanten eingesetzt, ergibt sich folgender vereinfachter Zusammenhang [92]:

$$\lambda = \frac{1.2}{\sqrt{U + (10^{-3}U^2)}} \quad (4.3)$$

In dieser Arbeit wurde zur Minimierung von Streuung der Elektronen aufgrund des relativ hohen Sauerstoffpartialdrucks hauptsächlich eine Energie von 30keV verwendet und liefert somit

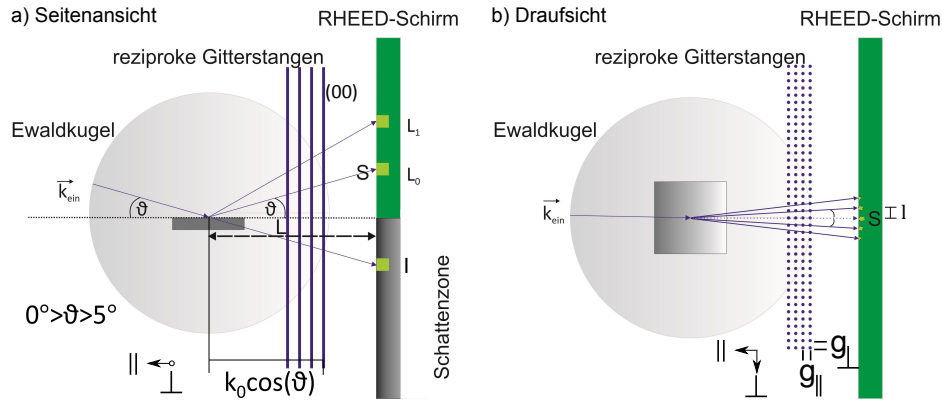


Abb. 4.1: Die Abbildung veranschaulicht die Ewaldkugelkonstruktion für RHEED-Anwendungen. Die Intensitätsmaxima auf dem RHEED-Leuchtschirm korrespondieren mit den projizierten Schnittpunkten der Ewaldkugel mit dem reziproken Gitter. Nach [128]

eine Wellenlänge von 0.0068nm. Der Radius der Ewald-Kugel berechnet sich wie folgt:

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (4.4)$$

Somit beträgt der Radius der Ewaldkugel etwa $924 \frac{1}{nm}$ für 30keV. Der Radius der Ewaldkugel für gewöhnliche Röntgenbeugung liegt im Bereich um $50 \frac{1}{nm}$ und damit deutlich niedriger als die eben berechneten Werte.

Eine Seitenansicht sowie eine Aufsicht der Ewaldkonstruktion ist in Abbildung 4.1a), b) zu sehen. Das Substrat, das vom Elektronenstrahl unter dem Einfallswinkel ϑ getroffen wird, befindet sich im Abstand L zum Fluoreszenzschirm. Dort erscheint das Beugungsbild als halb-kreisförmig angeordnete Punkte. Diese sogenannten Lauekreise L_n sind als das sichtbare Ergebnis der Schnittpunkte der Gitterstangen mit der Ewald-Kugel zu betrachten.

Typischerweise sind auf einem Fluoreszenzschirm höchstens Beugungsreflexe auf dem Lauekreis erster Ordnung L_0 zu erkennen, für darüber liegende Lauekreise reicht gewöhnlich die Dimensionierung des Schirms nicht aus. Infolge des sehr flachen Einfallswinkels kommt es zu einem streifenden Auftreffen des Elektronenstrahls auf das Substrat, wodurch ein Teil des Primärstrahls den Schirm ungebeugt innerhalb der sog. Schattenzone erreicht (Punkt I, siehe Abbildung 4.1). Die Schattenzone des RHEED-Schirms kommt durch das Substrat zustande, das in diesem Bereich sämtliche Beugungsreflexe und für gewöhnlich auch den kompletten Primärstrahl abschirmt.

Zur Bestimmung der parallelen und senkrechten Abstände (siehe Abbildung 4.1b) zwischen reziproker Gitterstange und Elektronenstrahlrichtung wird stets die (00)-Stange als Ursprung

betrachtet:

$$ng_{\parallel} = k_0 \left[\cos\theta - \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{L_n}{L}\right)^2 + 1}} \right] \quad (4.5)$$

$$ng_{\perp} = \frac{k_0}{\sqrt{\left(\frac{L}{nl}\right)^2 + 1}} \quad (4.6)$$

Für sehr kleine Winkel $nl \ll L$ kann die Gleichung zur Ermittlung der senkrechten Abstände vereinfacht werden:

$$ng_{\perp} = \frac{nl}{L} k_0 \quad (4.7)$$

Über eine transformation von Reziprokraum in Realraum kann die Gitterkonstante bestimmt werden. Für kubische Gitter ergibt sich mit dem Abstand L , der Wellenlänge λ und dem Abstand der Beugungstreifen l folgende genäherte Beziehung:

$$a = \frac{L\lambda}{l} \quad (4.8)$$

Die Grundfläche der Gitterstangen ist nur im idealen Fall kreisförmig und infinitesimal klein. Bei Vorliegen eines realen Gitter verursachen vor allem thermische Gitterschwingungen und nicht ideal glatte Oberflächen eine Veränderung der Grundfläche (siehe dazu 4.2). Dadurch erscheinen am RHEED-Beugungsbild um die Lauekreise herum keine Punkte, sondern charakteristische „Streaks“, d.h. Streifenmuster. Durch geringfügige Variationen der Wellenlänge der Elektronen während des Betriebs könnte der Radius der Ewald-Kugel ebenso schwanken, wodurch der eben genannte Effekt zusätzlich verstärkt wird.

Ein weiteres Phänomen, das bei der Betrachtung von RHEED-Beugungsbildern zu beobachten ist, soll an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben. Aufgrund sehr hoher Wechselwirkungswahrscheinlichkeit der Elektronen mit der Substratoberfläche finden inelastische Streuprozesse und Mehrfachstreuung statt. Infolgedessen treten – in empfindlicher Abhängigkeit von der Kristallorientierung – Kikuchi-Linien und -Bänder auf dem Fluoreszenzschirm auf. Dieser Effekt kann demnach zur Ausrichtung der Substratoberfläche der Probe relativ zum Elektronenstrahl ausgenutzt werden [126, 128].

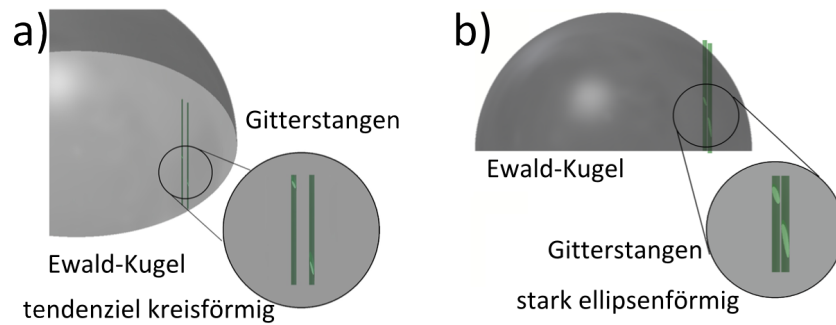


Abb. 4.2: a) zeigt die Schnittstelle zweier reziproker Gitterstangen mit der Ewald-Kugel bei einer atomarglatten Einkristalloberfläche. In b) ist analog dazu eine realistische Substratoberfläche dargestellt. Gerade die Vergrößerungen der Gitterstangen am Schnittpunkt mit der Ewald-Kugel sollen die unterschiedlichen Flächenformen verdeutlichen. Während die Schnittfläche bei a kreisförmig ist, ist die Schnittfläche bei b ellipsenförmig, welche wiederum am RHEED-Screen als sog. Streaks zu erkennen sind.

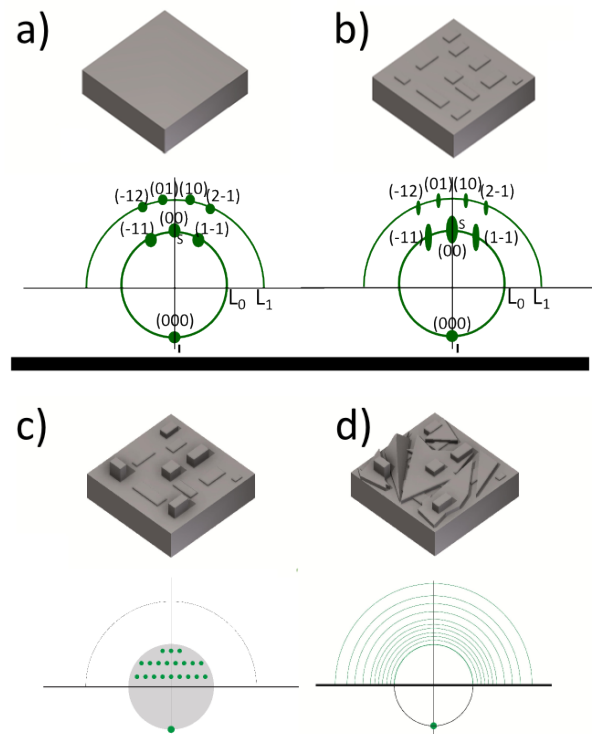


Abb. 4.3: a) Gezeigt wird eine idealglatte Oberfläche und das entsprechende Beugungsmuster mit den Lauekreisen L_n auf dem RHEED-Schirm mit der dazugehörigen Nomenklatur der einzelnen Reflexe. b) ist äquivalent zu a) für eine realistische Substratoberfläche. Sobald der Elektronenstrahl große Inseln durchscheint, zeigt das Beugungsbild aufgrund der zusätzlichen Information der z-Komponente eine dreidimensionale Charakteristik (c). In d) durchleuchtet der Elektronenstrahl polykristallines Material.

4.1.2 RHEED-Intensitätssoszillationen

Wie bereits eingangs in diesem Unterpunkt erwähnt, stellen die in-situ Wachstumsstudien anhand sog. „RHEED-Oszillationen“, neben der Oberflächenanalyse, ein Hauptanwendungsgebiet der RHEED-Technik dar. Im Rahmen der praktischen Anwendung dieser Methode wird die Intensität eines Beugungsreflexes — bevorzugt des spiegelnd reflektierten Reflexes — während des gesamten Wachstumsprozesses mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Bei einem Lage-für-Lage oder Frank-van-der-Merwe Wachstumsmechanismus kann ein oszillierender Wechsel der Intensität beobachtet werden. Verschiedene Modelle beschreiben die Entstehung dieser Oszillationen, so zum Beispiel das Birth-Death-Modell, das kinematische Modell, das Edge-scattering-Modell oder das Top-Layer interference Modell [128]. Die verständlichste und anschaulichste Erklärung

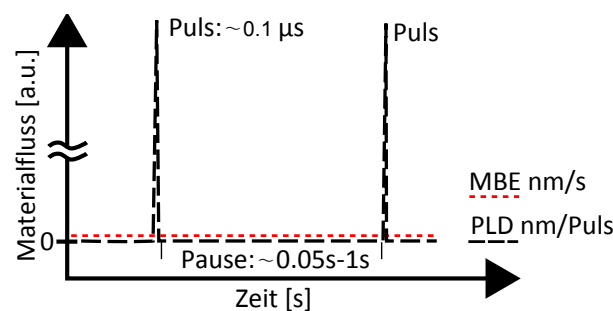


Abb. 4.4: Gezeigt wird der Unterschied zwischen einem kontinuierlichen Abscheidensystem wie der Molecular Beam Epitaxy und einem gepulsten System (PLD). Der Materialfluss wird beim PLD durch die Pulse determiniert.

liefert die Beschreibung über die Streuung an Stufen, die wiederum mit der Stufendichte variiert. Mit zunehmender Belegung der Substratoberfläche nähert sich die Stufendichte, die den einfallenden Elektronenstrahl diffus streut und damit die Intensität des Reflexes mindert, einem Maximum. Bei halber Oberflächenbelegung ist dieses Stufendichtemaximum erreicht [129] (siehe Abb. 4.5).

Bei einem kontinuierlichen Aufwachssystem wie der Molecular Beam Epitaxy (MBE) moduliert die Intensität der RHEED-Oszillationen mit dem gleichmäßig aufgetragenen Material, welches beispielsweise für GaAs eine Auftragsrate im Bereich von $0.x \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ (mit $x = 1 - 9$) haben kann [109]. Bei der gepulsten Laserablation werden im Gegensatz zu einem kontinuierlichen Aufwachssystem wie der Molecular Beam Epitaxy (MBE) die RHEED-Oszillationen durch die Laserpulse moduliert. Bei 3 Hz Pulsfrequenz sind Werte von $0.1 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ – was $0.033 \frac{\text{nm}}{\text{puls}}$ entspricht – üblich und können durch Variation der Pulsfrequenz angepasst werden. Die Wachstumsrate ist demnach mit kontinuierlichen Systemen nicht vergleichbar (siehe vgl. 4.4). Eine Besonderheit von PLD ergibt sich aus den Zeitintervallen zwischen den Pulsen. Das ablatierte Materialpaket erreicht in einer zur MBE vergleichsweise sehr kurzen Zeit und großen Menge amorph die

Oberfläche und migriert bis zum nächsten Puls auf dieser. Vergleicht man den Materialfluss mit der MBE, so wäre – falls die absolute Entstehung des Plums 100ns dauert [114] – der kontinuierliche Transport bei der PLD $\frac{0,033nm}{1-7_s} = 3.3^5 \frac{nm}{s}$ und damit wesentlich höher. Bei geeigneten Wachstumsbedingungen kommt es dennoch zum Lage-für-Lage-Wachstum, welches pulsabhängige RHEED-Oszillationen verursacht (siehe Abb. 4.6).

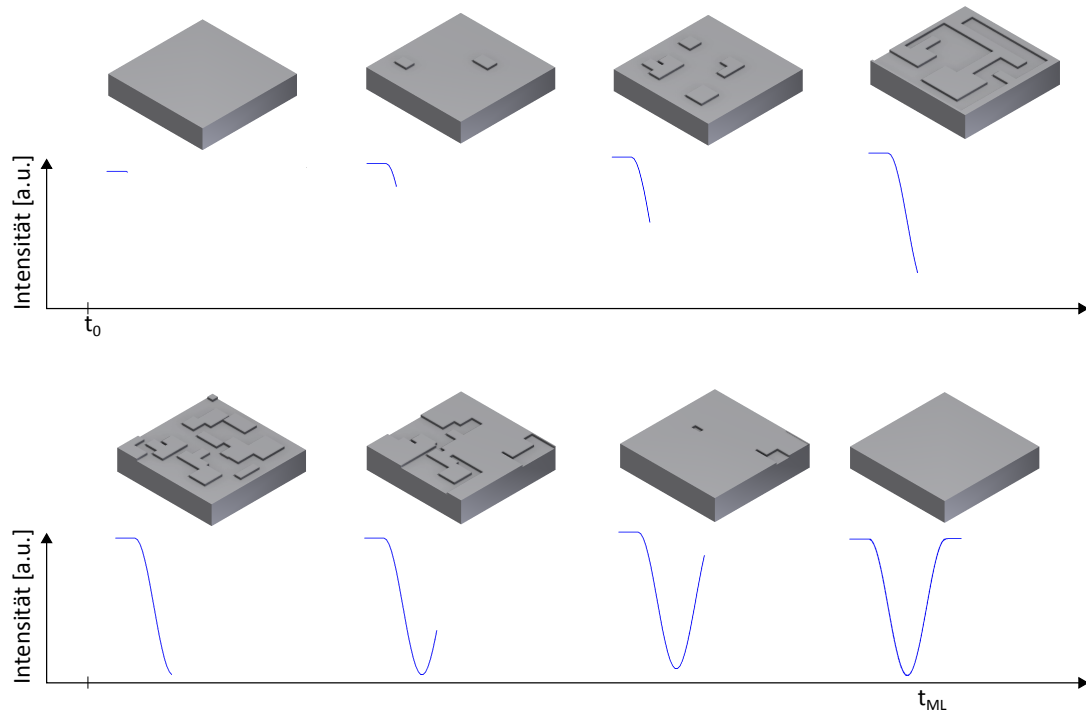


Abb. 4.5: Die Abbildung zeigt die Flächenbelegung in zeitlicher Abfolge bei einem kontinuierlichen Materialauftrag mit dazugehöriger Intensität. Vor Beginn des Wachstums t_0 und nach Erreichen einer ausgefüllten Monolage t_{ML} ist die Intensität des aufgenommenen Beugungsreflexes jeweils am größten

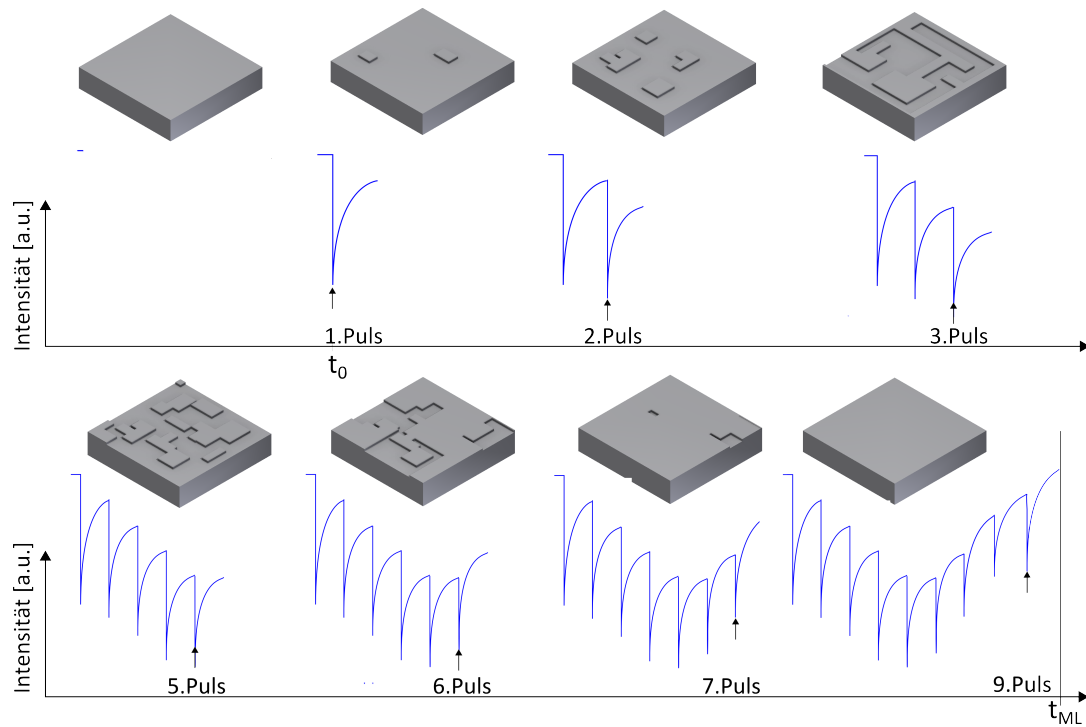


Abb. 4.6: Analog zu Abb. 4.5 ist hier der zeitliche Verlauf des Schichtwachstums beim PLD dargestellt. Die kurzzeitigen Intensitätseinbrüche bei jedem Puls werden durch die vergleichsweise hohen Materialmengen, die innerhalb kürzester Zeit auf dem Substrat auftreffen, und den E-Beam diffus streuen verursacht. In der Pause zwischen den Pulsen migriert das Material und wächst epitaktisch auf. Es ist eine Erholung der Intensität zu beobachten. Zum Zeitpunkt t_{ML} ist eine Monolage aufgewachsen.

4.1.3 Wachstumsmodi

Bei der Betrachtung von Schichtwachstum muss zunächst zwischen heteroepitaktischem und homoepitaktischem Wachstum unterschieden werden. Stimmen Substrat und Schicht vollständig überein, so spricht man von Homoepitaxie und es können RHEED-Oszillationen beobachtet werden. Soll jedoch im Rahmen der Heteroepitaxie eine Fremdschicht auf ein Substrat aufgewachsen werden, stimmen die Gitterparameter in der Regel nicht mehr überein. In diesem Fall kann die Gitterfehlانpassung, der sog. Misfit f , wie folgt berechnet werden:

$$f = \frac{a_{Schicht} - a_{Substrat}}{a_{Schicht}} \quad (4.9)$$

Dieser Misfit f oder Gitterfehlانpassung verursacht mechanische Spannungen, die wiederum verschiedene Reaktionen des Schichtsystems zur Reduktion der entstandenen Energie nach sich ziehen. Die häufigsten daraus resultierenden Defekte beim Wachstum von Oxiden sind die Bildung von Versetzungen sowie die Entstehung und Ausbreitung von Rissen. Beeinflusst wird das Schichtwachstum daneben durch die Temperatur des Substrates, die Depositionsrate, die Keimgröße und die freie Enthalpie ΔG des Systems.

Die Young'sche Gleichung liefert über die verschiedenen auftretenden Oberflächenspannungen σ_x eine Beziehung zum Kontaktwinkel θ und der daraus resultierenden Art des vorherrschenden Schichtwachstums:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}} \quad (4.10)$$

mit σ_{SG} Oberflächenspannung zwischen Substrat und Gasphase, σ_{LG} Oberflächenspannung zwischen Schicht (Layer) und Gasphase, σ_{SL} Oberflächenspannung zwischen Substrat und Schicht und θ Kontaktwinkel. $\cos\theta$ ist abhängig von der Schichtausbreitung und ergibt sich durch den mittleren Keimradius r (siehe Abb. 4.7). Bei $\theta = 0$ ist die Oberfläche komplett von der Schicht bedeckt und es ergibt sich:

$$\sigma_{SG} \geq \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \quad (4.11)$$

Für die verschiedenen Wachstumsmodi hat das folgende Konsequenzen:

- **Frank-van-der-Merwe-Wachstum**

Da eine direkte Wachstumscharakterisierung nur bei Vorliegen von Frank-van-der-Merwe-Wachstum durchgeführt werden kann, ist diese Wachstumsart im Zusammenhang mit RHEED-Anwendungen von besonderer Bedeutung. Da hier eine Schicht komplett ausgebildet wird, ehe der Aufbau der nächsten Schicht beginnt, gilt die Relation aus Gleichung

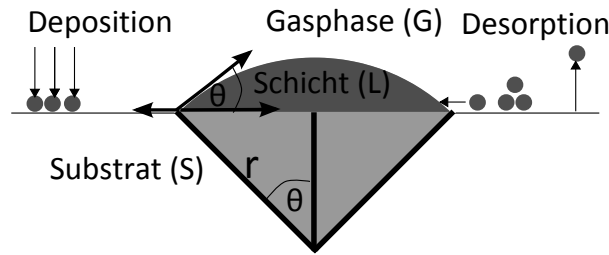


Abb. 4.7: Schema der grundlegenden Vorgänge bei der Materialabscheidung. Nach [109]

4.12. Der Misfit zwischen Substrat und Schicht sollte allerdings nicht zu groß sein, da ansonsten ein Wachstum des hinzukommenden Schichtmaterials untereinander begünstigt wird und es folglich zum Volmer-Weber-Wachstum kommt.

- **Volmer-Weber-Wachstum**

Das Volmer-Weber-Wachstum, auch bekannt als Inselwachstum, führt zur Bildung eines dreidimensionalen RHEED-Beugungsbildes, sobald die Inseln eine bestimmte Größe erreichen. Für den Kontaktwinkel gilt im Fall von Inselwachstum $\theta > 0$ und damit:

$$\sigma_{SG} < \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \quad (4.12)$$

Folglich ist hier eine Adhäsion von Schichtatom zu Schichtatom günstiger als eine Adhäsion Substrat-Schichtatom, was zur zeitgleichen Entstehung mehrerer Inseln führt.

- **Stranski-Krastanov-Wachstum**

Diese Art des Wachstums stellt eine Besonderheit dar und wird deshalb häufig zur Herstellung von Quantum Dots herangezogen. Zunächst beginnt das Wachstum äquivalent zum Frank-van-der-Merwe-Wachstum, da σ_{SG} dominiert, doch mit zunehmender Schichtdicke steigt der Wert für σ_{SL} , so dass es zu einem Vorzeichenwechsel von $\sigma_{SL} + \sigma_{LG}$ ab einer bestimmten Schichtdicke kommt. Infolgedessen setzt Inselwachstum ein. Die letzte Schicht vor Beginn des Inselwachstums wird auch als Benetzungsschicht oder Wettinglayer bezeichnet. Im Rahmen der RHEED-Untersuchung von Stranski-Krastanov-Wachstum sind anfänglich Oszillationen zu erkennen, bevor ein dreidimensionales Beugungsbild entsteht [109].

- **Step-Flow-Growth**

Diese Wachstumsart tritt bei terrassenförmigen Substraten – ähnlich den vorgestellten TiO_2 -terminierten $SrTiO_3$ -Substraten – auf und wird durch Diffusion der Atome zu den Stufenkanten hin bedingt. Ist die Migrationslänge λ_D größer als die durchschnittliche Terrassenbreite l_T , so wirken die Terrassen als Senke für die ankommenden Atome und

eine 2-D Nukleation des Lage-für-Lage-Wachstums findet nicht statt. Die Stufendichte bleibt konstant und infolgedessen lässt sich kein signifikanter Intensitätsverlust im RHEED-Bild feststellen [130]. Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Diffusion kann Step-Flow-Growth direkt über die Substrattemperatur gesteuert werden.

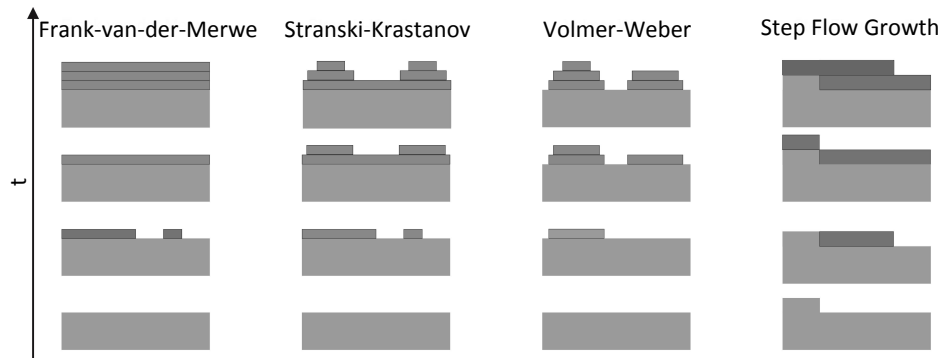


Abb. 4.8: Vergleich der vier verschiedenen Wachstumsmodi im zeitlichen Verlauf anhand schematischer Zeichnungen.

4.2 Atomic Force Microscopy: AFM

Die Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy, AFM) erfasst, ähnlich der Profilometrie, die Topographie von Probenoberflächen. Es handelt sich dabei um eine vergleichsweise junge Art der sensorischen Oberflächenvisualisierung, die erstmals 1986 von Gerd Binnig und seiner Arbeitsgruppe vorgestellt wurde [131]. Im darauffolgenden Jahr wurde das AFM von Martin et al. [132] um einen Nicht-Kontakt-Modus erweitert.

Für diese Arbeit wurde das Gerät Autoprobe CP-Research der Firma ThermoMicroscopes verwendet, das zwar auch im Kontakt-Modus betrieben werden kann, hier jedoch ausschließlich im Nicht-Kontakt-Modus (NC AFM) Anwendung findet.

Das Messprinzip des AFM beruht auf der Wechselwirkung zwischen der Probenoberfläche und einer Messspitze, die wiederum an einer Biegefeder (Fachterminus: Cantilever) angebracht ist. Im NC-Modus wird die Biegefeder zu Schwingungen angeregt, während die Spitze, die über einen Piezo steuerbar ist, bis auf einen minimalen, amplitudenabhängigen Abstand von einigen Zehntel-Nanometer der Probenoberfläche angenähert wird [133]. Um eine möglichst sensitive Erfassung der Oberflächenbeschaffenheit zu gewährleisten, muss die Frequenz der Schwingungen in unmittelbarer Nähe zur Resonanzfrequenz des Cantilevers gewählt werden. In diesem Abstandsbereich sind vorwiegend attraktive van-der-Waals-Kräfte von physikalischer Relevanz. Geringere Abstände bewirken, dass der Cantilever abstandsabhängig Resonanzfrequenzen ein-

nimmt, was Veränderungen der Amplitude nach sich zieht. Über einen Laserstrahl, der durch den Cantilever – bedingt durch die Auslenkung – auf unterschiedliche Bereiche einer Quadrant-Photodiode gelenkt wird, kann die Verbiegung des Cantilevers und damit die Schwingung gemessen werden (siehe dazu Abbildung 4.9). Der Piezo kann diese Amplitudenänderung ausgleichen und gibt seine Anpassungsinformation als lokale Höhe der Probe weiter. Die Stufenkanten, die in dieser Arbeit untersucht wurden liegen im Bereich von 0.4 nm und konnten mit dem in dieser Arbeit verwendeten AFM mit optimierten Einstellungen noch charakterisiert werden. Über weitere Piezos kann ein ausgewähltes Probenfeld von einer Größe zwischen $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ und etwa $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ in x- und y-Richtung abgerastert werden. Auf diese Weise entsteht schließlich eine Oberflächenabbildung des rasterkraftmikroskopisch untersuchten Bereichs.

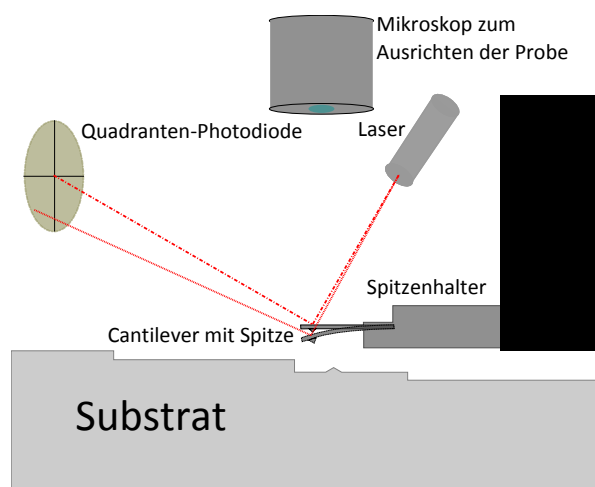


Abb. 4.9: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Rasterkraftmikroskops

4.3 Röntgendiffraktion: XRD

Aufgrund der Tatsache, dass die Wellenlänge λ von Röntgenstrahlung im Bereich weniger Nanometer (typischerweise zwischen 0.01nm -10nm) liegt, können diese elektromagnetischen Wellen an Kristallgittern sämtlicher Materialien gebeugt werden. Deswegen entwickelte sich die Röntgenbeugung zum Standardverfahren der Kristallstrukturanalyse. Diese Technik ermöglicht sowohl die Detektion der Phase wie auch eine Texturbestimmung und die Ermittlung des Spannungszustands von Festkörpern.

4.3.1 Grundlagen der Beugung am Kristall

Zur Beschreibung der Vorgänge bei der Beugung am Kristall muss zunächst der Begriff des kristallinen Festkörpers geklärt werden. Sobald Atome Verbindungen eingehen, strebt das Gesamtsystem aller Atome eine Herabsetzung der Gesamtenergie an. Bei Atomen gleicher Sorte muss daher die Umgebung jedes einzelnen Atoms der Umgebung aller anderen Atome entsprechen. Somit ist die Konfiguration der Atome in allen drei Dimensionen periodisch. Diese gleichbleibende Fernordnung wird als kristallin bezeichnet [134]. Für Mehrelementfestkörper gilt dasselbe Grundprinzip. Sobald die Fernordnung verloren geht, handelt es sich im Gegensatz dazu um einen amorphen Festkörper, dessen berühmtester Vertreter das Glas ist. Die Wechselwirkung zwischen periodisch angeordneten Atomen und Röntgenstrahlung kann zur Entstehung konstruktiver Interferenz führen, falls die Wellenlänge der Röntgenstrahlung im Bereich zwischen 0.1-0.2nm liegt.

Die Durchführung von Röntgenbeugungsexperimenten erfordert den Einsatz einer Röntgenröhre, die die benötigte Röntgenstrahlung erzeugt, indem ein Elektronenstrahl mit einer Hochspannung von mehreren 10keV auf eine Metallanode beschleunigt werden. Die Metall besteht häufig aus Kupfer und erzeugt eine typische Wellenlänge von $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1.54056\text{\AA}$ und $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1.54439\text{\AA}$. Als alternative Materialien für die Anode kommen Molybdän, Eisen oder Silber in Frage.

Das Signal der durch die Röntgenstrahlung hervorgerufenen Interferenz kann detektiert und über die Laue-Gleichung für den reziproken Raum vorhergesagt werden. Gemäß dieser Gleichung ist konstruktive Interferenz nur dann zu erwarten, wenn der Streuvektor $\Delta\vec{k}$ einem reziproken Gitterpunkt \vec{G}_{hkl} entspricht. Dabei entspricht der Betrag des einfallenden Wellenvektors \vec{k}_{ein} aufgrund der hier vorliegenden elastischen Streuung dem gebeugten Gittervektor \vec{k}_{aus} :

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}_{aus} - \vec{k}_{ein} = \vec{G}_{hkl} \quad (4.13)$$

In Äquivalenz zur RHEED-Beugung kann auch hier die Ewald-Kugel-Konstruktion zur Veranschaulichung der Laue-Gleichung dienen. Der Radius der Ewald-Kugel liegt dabei, im Gegensatz zur RHEED-Konfiguration, im niedrigen zweistelligen nm-Bereich und damit deutlich näher an gängigen reziproken Gitterkonstanten. Konstruktive Interferenz tritt im Falle von Überschneidungen zwischen der Kugeloberfläche und den Gitterpunkten auf. Um einen Schnittpunkt von Kugeloberfläche und Gitterpunkten zu erhalten, muss entweder die Wellenlänge modifiziert oder der Kristall entsprechend orientiert werden, da eine beliebige Richtung und Wellenlänge von \vec{k}_{ein} nicht zwangsläufig einen Schnittpunkt hervorruft.

Für den realen Raum haben William Lawrence Bragg und sein Vater William Henry Bragg 1912 die Entstehung konstruktiver Interferenz anhand von Streuexperimenten am dreidimensionalen

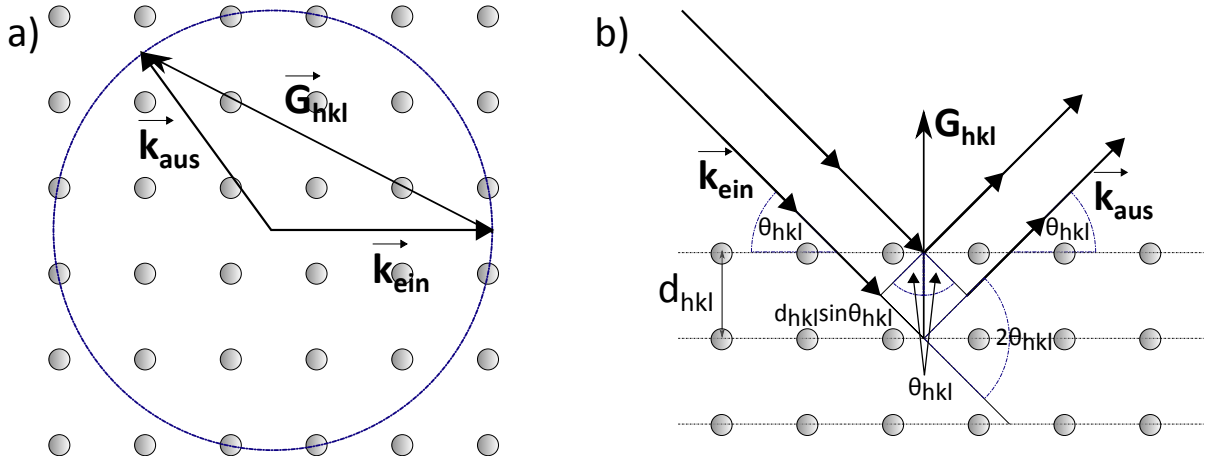


Abb. 4.10: a) Ewaldkugelkonstruktion mit einem einfallenden Wellenvektor entlang der [100]-Richtung. In b) ist die Bragg-Bedingung dargestellt.

Gitter über folgenden zu Gleichung 4.13 äquivalenten Zusammenhang erklärt:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (4.14)$$

mit d_{hkl} Netzebenenabstand, n Beugungsordnung und θ Auftreffwinkel.

Trifft parallele Röntgenstrahlung demnach auf einen Kristall, wird diese an den Netzebenen teils spiegelnd reflektiert. Wie in Abbildung 4.10b dargestellt ist, kann der Gangunterschied der Röntgenstrahlung sowohl graphisch als auch mathematisch (4.14) gelöst werden. Konstruktive Interferenz entsteht nur, wenn der gesamte Gangunterschied der an benachbarten Netzebenen gebeugten Röntgenstrahlung einem Vielfachen der Wellenlänge der eingestrahnten Röntgenstrahlung entspricht.

Zur Berechnung des Winkels θ muss der Netzebenenabstand d_{hkl} bekannt sein. Dieser lässt sich anhand seiner jeweiligen Millerschen Indizes hkl und über die Gitterkonstante ermitteln. Die Art des Kristallsystems muss ebenfalls berücksichtigt werden, da die Gitterkonstante nur für kubische Systeme – wie das in dieser Arbeit verwendete $SrTiO_3$ – in allen drei Raumrichtungen übereinstimmt. Für kubische, tetragonale und monokline Kristallsysteme gilt folgender Zusammenhang:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.15)$$

$$d_{hkl} = \left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (4.16)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \quad (4.17)$$

Mit Hilfe der Bragg-Gleichung 4.14 und den allgemeinen Netzebenenabständen kann hier — exemplarisch für monokline Kristallsysteme – die sog. quadratische Bragg-Gleichung zur Ermittlung des Winkels θ hergeleitet werden [135]:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \cdot \left(\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hlc \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} \right) \quad (4.18)$$

Dadurch lässt sich auch das in dieser Arbeit verwendete Kristallsystem von $Ca_3Co_4O_9$ anhand des Beugungswinkels und der Millerindizes berechnen.

4.3.2 Röntgenapparaturen

Die Analyse sämtlicher Pulverproben in Zusammenhang mit der Herstellung der PLD-Targets erfolgte an einem Seifert 3003TT Diffraktometer. Zur Filterung unerwünschter K_β -Linien der Kupferanode verwendet dieses Gerät einen Ni-Filter, da dessen Absorptionskante im Wellenlängenbereich der eingesetzten Röntgenstrahlung liegt. Bei diesem Pulverdiffraktometer entspricht die Geometrie des Geräts der Bragg-Brentano Geometrie. Die Probe befindet sich in dieser Anordnung um den Winkel θ fixiert in der Mitte des Detektorkreises auf dem zusätzlich auch die Röntgenquelle liegt. Die Röntgenquelle bewegt sich um den Winkel θ zur Probenoberfläche und der Detektor um den Winkel 2θ zum Primärstrahl (siehe Abbildung 4.11). Da eine Pulverprobe aus sehr vielen kleinen unterschiedlich orientierten Kristalliten besteht, können die entsprechenden Netzebenen jedes angesteuerten Winkels erfasst und, bei Erfüllung der Bragg-Bedingung, Röntgenreflexe detektiert werden. Um die zuverlässige Detektion aller Orientierungen auch bei minimalen Pulvermengen zu gewährleisten, dreht sich die Probe zusätzlich um ihre Oberflächennormale. Das Gerät ermöglicht zudem die Durchführung von θ - 2θ -Scans an Dünnschichtproben zur Detektion bestimmter Reflexe.

Zur Analyse der aufgewachsenen Dünnschichtoxide wurde ein Seifert 3003 PTS Diffraktometer eingesetzt, das mit einer Parallelstrahlgeometrie und einem 4-Achsen Goniometer ausgestattet ist. Über sogenannte Goebelspiegel – das sind Multilayer-Reflexionsspiegel aus alternierenden Silizium-Wolfram-Schichten, welche die Bragg-Bedingung für die einfallende Röntgenstrahlung an jedem Interface erfüllen – wird der divergente, linienfokussierte Röntgenstrahl mit einer Winkelauflösung von 3° auf 0.03° parallelisiert. Neben einer optimierten Ausnutzung der Röntgenstrahlung auf der Probe, bietet diese Strahlenoptik auch den Vorteil, dass eine exakte Höhenjustage oder nachträgliche Korrekturberechnung der installierten Probe auf dem Probentisch obsolet wird. Nach der Beugung an der Probe fokussiert ein zweiter Spiegel auf der Sekundärseite den Strahl

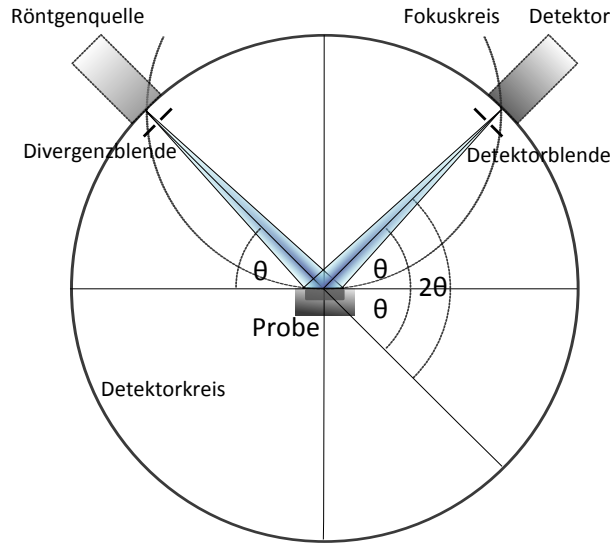


Abb. 4.11: Bragg-Brentano-Geometrie

in den Detektor [108]. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Messanordnungen lässt sich nach Jenkins und Schreiber [136] mit Hilfe eines empirischen Gütekriteriums ausdrücken:

$$G = I_{\max} \sqrt{\frac{FWHM}{I_{\max} + 4I_{\text{untergrund}}}} \quad (4.19)$$

Daraus ergeben sich für die Parallelstrahlgeometrie durchwegs bessere Werte für die Güte bei identischem Aufbau.

Das 4-Achsen TS-Goniometer dieses Geräts basiert im Wesentlichen auf einer Eulerwiege (siehe Abbildung 4.12 b), die sowohl eine Verdrehung sowie eine Verkipfung der zu untersuchenden Probe um die Eulerwinkel ϕ (Rotation um die Oberflächennormale der Probe), χ (Verkipfung der Probe) und ω ermöglicht. Mit Hilfe des verwendeten Diffraktometers konnte die Epitaxie der aufgewachsenen Filme im Rahmen von $\theta - 2\theta$ -Messungen und Texturmessungen präzise analysiert werden. Folgende Methoden kamen dabei zum Einsatz:

- **$\theta - 2\theta$ -Messungen**

Zur Ermittlung der Netzebenenabstände wurde das $\theta - 2\theta$ -Verfahren angewandt. Der Scan verläuft dabei durch einen reziproken Gitterpunkt \vec{G}_{hkl} . Anders als beim Pulverdiffraktometer bewegt sich die Probe in diesem Fall relativ zur Röntgenquelle um den Winkel $\theta = \omega$ (siehe Abb. 4.12), während sich der Detektor gleichzeitig um den Winkel 2θ fortbewegt. (Das Prinzip der Messung bleibt trotz der alternativen Winkelsteuerung erhalten). Die Probe kann beim Seifert 3003PTS so um die Winkel ϕ und χ ausgerichtet werden, dass der reziproke Gittervektor \vec{G}_{hkl} in die Diffraktionsebene zeigt. Zu diesem

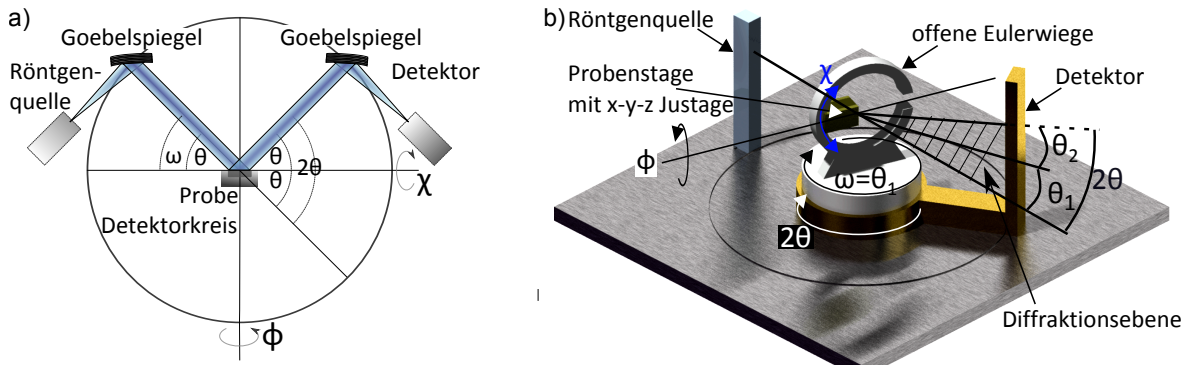


Abb. 4.12: In a) wird das Prinzip der Parallelstrahl-optik veranschaulicht. Daneben ist eine schematische Darstellung der Eulerwiegenkonstruktion abgebildet b).

Zuerst muss nach einer ersten Ausrichtung der Probe ein $\theta - 2\theta$ -Scan durchgeführt werden. Anschließend werden mehrere Einzelmessungen mit einem Scannen der Winkel ϕ und χ an einem festen $\theta - 2\theta$ -Wert vorgenommen und der entsprechende Peak iterativ maximiert.

Des Weiteren lässt sich aus der jeweiligen kristallsystemabhängigen Herleitung für d_{hkl} die exakte Gitterkonstante berechnen (siehe Gleichungen 4.15, 4.16, 4.17). Zusätzlich liefert diese Messmethode über eine Auswertung der Peakbreite anhand der Scherrer-Gleichung Kristallinformationen im Bezug auf die Kristallitgröße, denn es gilt:

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos\theta} \quad (4.20)$$

mit t Kristallitgröße, B bezeichnet die Halbwertsbreite des Peaks (gemessen im Bogenmaß) und beinhaltet die Linienbreite des Geräts von 0.06° , λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und θ den Beugungswinkel. K beschreibt eine Konstante, die von der Kristallitform abhängt und häufig mit 1 angenähert wird [137].

• Messung der Verkipfung

Da epitaktisches Schichtwachstum – wie das Wachstum von $SrTiO_3$ oder $Ca_3Co_4O_9$ auf unterschiedlichen Substraten – aus unterschiedlichen Gründen im Normalfall nicht ideal Lage-für-Lage wächst, entsteht eine Verkipfung verschiedener Bereiche innerhalb des Kristalls (siehe Abbildung 4.13). Röntgenanalytische Untersuchungen führen über zwei verschiedene Strategien zur Ermittlung dieser Verkipfung (tilt).

Zum einen kann eine Variation des Winkels χ bei festen $\theta - 2\theta$ -Werten über das Maß der Halbwertsbreite des entstandenen Peaks zur relativen Größe der Verkipfung führen. Zum anderen kann das Ausmaß der Verkipfung über eine ω -Achsen-Analyse, die sog. Rocking-

kurve, dargestellt werden. Dazu wird der Detektor bei einem festen 2θ -Wert belassen und die ω -Achse um θ verdreht. Die Halbwertsbreite des detektierten Peaks kann anschließend ausgemessen und zur Beurteilung der Verkipfung herangezogen werden. Dieses Verfahren ist aufgrund der Strahlenoptik genauer und daher für einkristalline Dünnschichten zu bevorzugen.

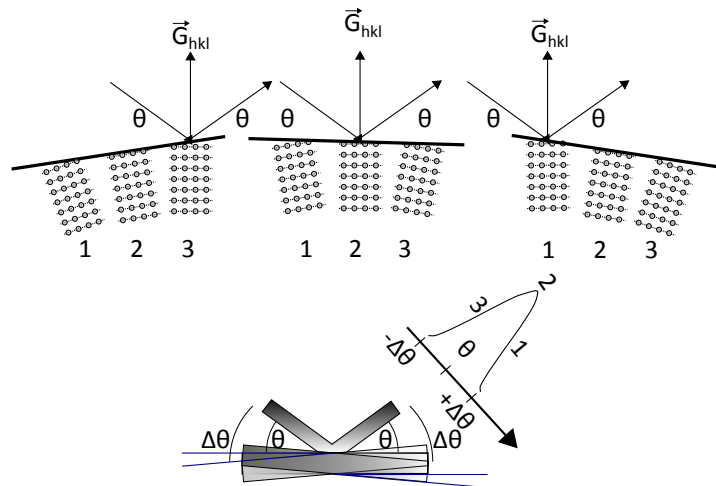


Abb. 4.13: Prinzip der Rockingkurve nach [138]

- **Azimuthale Texturbestimmung**

Im Rahmen azimuthaler Texturbestimmung kann eine Probe auf eventuelle Verdrehung einzelner Bereiche hin untersucht werden. Dafür wird ein bestimmter Reflex ausgewählt, der, nach Möglichkeit, diagonal zur Probennormalen, d.h. möglichst weit in der Äquatorialebene liegt. Je nach Epitaxie kann im Verlauf einer ganzen Drehung um ϕ bei festen 2θ und χ -Werten eine unbestimmte Anzahl weiterer Reflexe detektiert werden. Die Breite eines derartigen Reflexes gibt schließlich Aufschluss über den relativen Grad der Verdrehung (Twist) bezüglich der Probennormalen.

- **Polfigurmessung**

Eine Polfigurmessung stellt eine Kombination aus ϕ - und χ -Messungen dar. Bei einem fest fixierten Streuwinkel 2θ für eine Netzebenenschar wird die zu analysierende Probe um $\chi = 0^\circ - 90^\circ$ verkippt. Für jeden eingestellten Kippwinkel wird anschließend ein ϕ -Scan von $0^\circ - 360^\circ$ durchgeführt. Dadurch kann kristallabhängig bei passendem Winkel für ϕ und χ die Beugungsbedingung erfüllt sein und ein Reflex detektiert werden. Wird das Verfahren sowohl für das Substrat als auch für die Schicht angewandt, kann deren Epitaxiebeziehung zueinander und damit auch die Orientierungsbeziehung entschlüsselt werden.

4.4 Rutherford Backscattering Spectroscopy: RBS

Die Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) dient der quantitativen Untersuchung von Oberflächen und oberflächennahen Bereichen eines Festkörpers. Zu diesem Zweck werden hoch-energetische Ionen im MeV-Bereich mit geringer Masse und definierter Energie, beispielsweise einfach oder zweifach geladene Heliumionen, auf die Probe gelenkt und das Energiespektrum der elastisch rückgestreuten Ionen detektiert. Durch die Wechselwirkung der Ionen mit dem Targetfestkörper können auf diese Weise Informationen über die Stöchiometrie der Probe, die enthaltenen Elemente, deren Tiefenverteilung sowie die Filmdicke gewonnen werden.

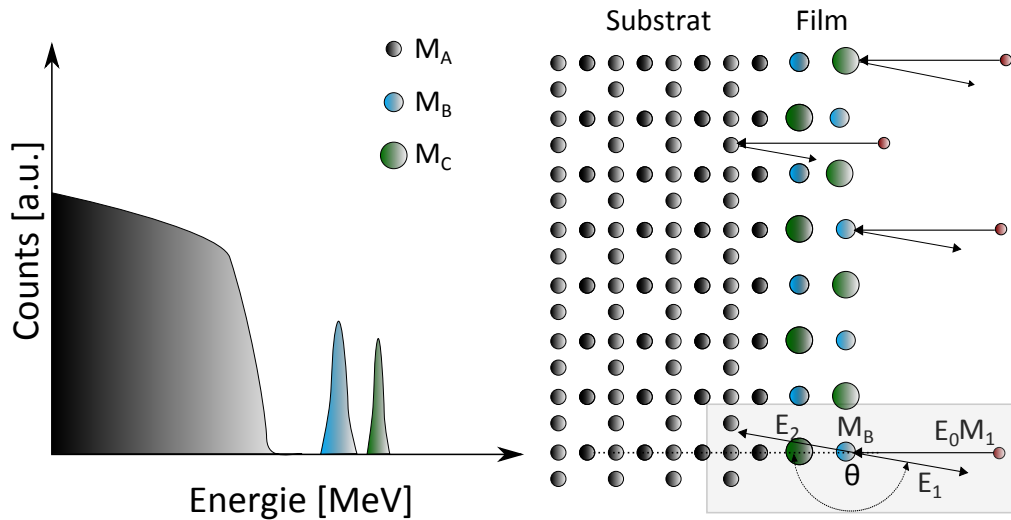


Abb. 4.14: Vereinfachtes RBS-Spektrum einer dünnen Schicht auf einem Trägersubstrat. Das Schichtmaterial M_C mit einer größeren Masse als M_B und M_A wird mit der höchsten rückgestreuten Energie detektiert. Durch Energieverluste des Ions durch den Dünnsfilm wird für das Substrat die geringste Energie erfasst. Die Kombination verschiedener Massen kann allerdings schwer interpretierbare Ergebnissen mit sich bringen. Im grau schraffierten Inlet wird der Zweiteilchenstoß im Allgemeinen hervorgehoben.

Am Lehrstuhl Experimentalphysik IV steht für RBS-Messungen ein Tandem-Ion-Beschleuniger HVEE 2MV der Firma High Voltage Engineering Europa B.V zur Verfügung. Dieser beschleunigt die Heliumionen mit einer maximalen Energie von 6 MeV auf das Target zu. In einer sog. Cornell Geometrie – im Gegensatz zur IBM Geometrie (horizontal) ist die Detektor-Ionenstrahlebene in diesem Fall vertikal – werden bei dem benutzten Aufbau die Ionen in einem Streuwinkel θ von 170° auf einen Siliziumsperrschicht-Detektor zurückgestreut. Die Energie des einfallenden Ionenstrahls E_0 und des gestreuten Ionenstrahls E_1 hängt über den sog. kinematischen Faktor K zusammen:

$$E_1 = K E_0 \quad (4.21)$$

Da es sich hierbei um einen elastischen Stoßprozess handelt, kann der kinematische Faktor K_m mittels Impuls- und Energieerhaltung über die Masse der einfallenden Ionen M_1 , die Masse des Targetkerns M_2 und den Streuwinkel θ hergeleitet werden. Für Massen $M_1 < M_2$ gilt:

$$K_m = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{\sqrt{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)} + M_1 \cos \theta}{M_2 + M_1} \right]^2 \quad (4.22)$$

Besteht ein Target aus zwei verschiedenen Atomsorten, muss der Streuwinkel, bei dem eine maximale Energieauflösung gewährleistet ist, ermittelt werden. Theoretisch trifft dies bei einem Streuwinkel von 180° zu. Da der Detektor jedoch eine gewisse Größe aufweist und der einfallende Ionenstrahl nicht durch den Detektor abgeschirmt werden soll, werden Winkel nahe 180° verwendet (hier 170°). Verschiedene Ionensorten für die Projektilen können entsprechend ihrer Masse für spezielle Analysen einen weiteren positiven Einfluss auf die Auflösung verschiedener Elemente haben. Ebenso kann durch Erhöhung der Ausgangsenergie eine verbesserte Massenauflösung der Probenelemente erreicht werden. [139]

Mit Hilfe von RBS kann die Stöchiometrie in der Schicht ermittelt werden. Über den kinematischen Faktor K_m kann nur der Energieverlust des einfallenden Ionenstrahls abhängig von der Targetmasse berechnet und damit Rückschlüsse auf das Targetelement gezogen werden. Die absolute Häufigkeit derartiger Kollisionen und die Frage nach dem Zusammenhang mit der Stöchiometrie des Targets kann über den sog. differentiellen Streuquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ ermittelt werden. Die Anzahl der detektierten Teilchen A entspricht dem gemittelten Streuquerschnitt σ multipliziert mit dem Raumwinkel Ω_{Detektor} des Detektors, der Gesamtzahl der einfallenden Teilchen Q und der Anzahl der Targetatome N pro Einheitsfläche an einer Schicht mit der

Dicke t :

$$A = \sigma \cdot \Omega_{\text{Detektor}} \cdot Q \cdot Nt \quad (4.23)$$

Zur Berechnung des differentiellen Streuquerschnitts für eine elastische Streuung kann das Modell der Coulomb-Abstoßung der beteiligten Kerne angenommen werden. Dieses Modell gilt, wenn die Distanz der Kerne zueinander weit unterhalb des Bohr-Radius liegt, jedoch, verglichen mit ihren Kerndimensionen, noch in ausreichender Entfernung. Für ein Laborsystem gilt eine angepasste Rutherford-Streuquerschnitt-Gleichung:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \cdot \frac{\left\{ \sqrt{1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2} + \cos \theta \right\}^2}{\sqrt{1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2}} \quad (4.24)$$

Z_1 und Z_2 bezeichnen die Atomnummern des Projektils bzw. des Targets mit den entsprechenden Massen M_1 und M_2 . Der Wert E gibt die kinetische Energie des einfallenden Ions vor seinem Auftreffen an. Zur Analyse der aufgenommenen Spektren empfiehlt es sich, wie in dieser Arbeit geschehen, die Ergebnisse mittels geeigneter Simulationsprogramme wie Xrump (www.genplot.com) oder SIMNRA anzufitten [140].

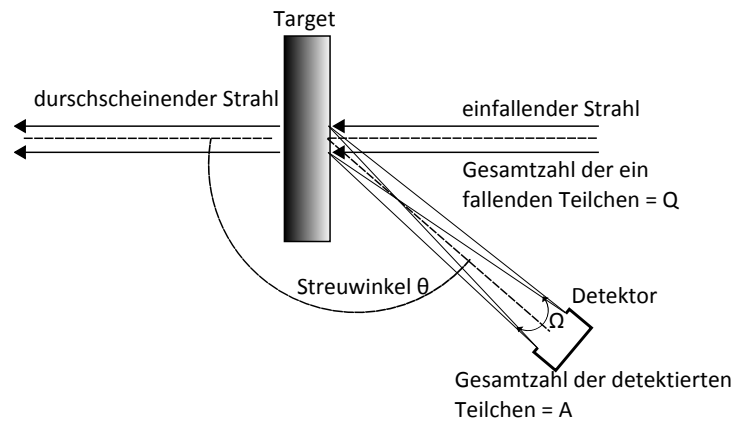


Abb. 4.15: Typische Anordnung eines RBS-Systems mit Darstellung des einfallenden, des transmittierenden sowie des zurückgestreuten Ionenstrahls. Aus der Gesamtanzahl Q der einfallenden Teilchen wird nur eine bestimmte Anzahl A im Detektor registriert [140].

Die Tiefenanalyse stellt einen weiteren Untersuchungsmodus von RBS dar. Infolge der Tatsache, dass nur ein geringer Anteil der Ionen direkt an der Oberfläche zurückgestreut wird, kann eine energetische Betrachtung der ins Target eindringenden Ionen erfolgen. Das Projektil-Ion erfährt sowohl auf seinem Weg ins Target, als auch auf seinem Rückweg aus dem Target in-

elastische Streuprozesse und damit einen kontinuierlichen Energieverlust. Diese Verluste sind abhängig von der zurückgelegten Strecke x in das Target und der Teilchendichte n im Target. Es ergibt sich damit für den Energieverlust:

$$\Delta E(x) = S \cdot x = n \cdot \epsilon \cdot x \quad (4.25)$$

Der neu eingeführte Wert S bezeichnet den sog. Energieverlustfaktor, der sich aus der Teilchendichte n und dem Bremsquerschnitt ϵ zusammensetzt. Mit Hilfe dieses Zusammenhangs ist die Untersuchung eines RBS-Spektrums auch in Hinblick auf die Tiefenverteilung der Schichtelemente möglich.

4.5 Transmissionselektronenmikroskopie: TEM

Die Funktionsweise des TEMs, einem bildgebenden Verfahren mit einer Auflösung bis in den sub-nanometer Bereich, beruht auf der Wechselwirkung zwischen einem hochenergetischen Elektronenstrahl und dem Probenmaterial. Die Energiespanne der beschleunigten Elektronen liegt dabei typischerweise im Bereich zwischen 100 und 400 keV, so dass auch für diese Elektronen die Gleichung 4.2 gilt [141–143]. Daraus ergibt sich für das in dieser Arbeit verwendete TEM Joel JEF 2100F mit einer Beschleunigungsspannung von 200 keV eine Wellenlänge von 2.51 pm. Der Elektronenstrahl kann auf zwei verschiedene Arten mit der Probe wechselwirken: Einerseits führt die Interaktion des Strahls mit den Atomkernen zu elastischer Streuung, andererseits wechselwirken die Elektronen mit den Atomhüllen inelastisch, was zur Elementanalyse des Materials ausgenutzt werden kann. Verschiedene Detektoren, die an ein TEM-System angeschlossen werden können, ermöglichen die Erfassung der gewonnenen Informationen [141]. Der Aufbau eines TEMs ist in Abbildung 4.16 dargestellt. An einer kalten Feldemissionskathode [144] werden durch Anlegen einer Spannung im Bereich weniger keV Elektronen aus einer feinen, nadelförmigen Wolfram-Elektrode infolge von Tunnel-Effekten extrahiert und durch eine Anodenkonfiguration – wie in Abbildung 4.16 dargestellt – auf eine Maximalenergie von 200keV beschleunigt. Alternativ kann als Elektronenquelle eine thermionische Quelle verwendet werden, die sich jedoch infolge ihrer höheren Energiedivergenz nachteilig auf hochauflösende Aufnahmen (High Resolution; HR-TEM) auswirkt.

Nach ihrer Beschleunigung durchlaufen die Elektronen bis zur finalen Bildgebung verschiedene magnetische Linsensysteme in der Säule des TEMs.

- Der beschleunigte Elektronenstrahl wird in einem ersten Linsensystem – **dem Kondensorlinsensystem** – geformt, ehe er eine Kondensorblende passiert und auf die zu

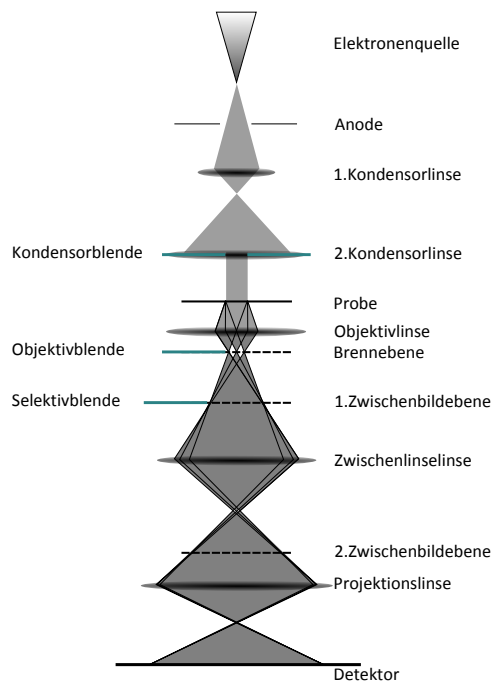


Abb. 4.16: Strahlengang, Linsen- und Blendenanordnung in einem TEM. Nach [141]

untersuchende Probe trifft. Je nach Einstellung dieses ersten Systems kann die Probe verschieden stark vom Elektronenstrahl ausgeleuchtet werden.

- Nach ihrer Wechselwirkung mit der Probe werden die Elektronen über ein zweites Linsensystem – **das Objektivlinsensystem** – für die Bilderzeugung gebündelt und erzeugen in der Brennebene das Beugungsbild. Über weitere Aperturen kann der Elektronenstrahl, je nach gewünschter Bildgebung, abgeschnitten werden.
- Im letzten Abschnitt der Transmissionselektronenmikroskopsäule wird das entstandene Bild über ein drittes Linsensystem – **das Projektionslinsensystem** – nachvergrößert und, der angestrebten Art der Bildgebung entsprechend, auf einem Fluoreszenzschirm, einer Photoplatte oder einer CCD-Kamera abgebildet. Zudem kann über das Projektionssystem die gewünschte Bildebene eingestellt werden.

Aufgrund der Tatsache, dass es sich beim TEM um ein transmittierendes Verfahren handelt, ist im Vorfeld eine entsprechend aufwendige Präparation der Probe erforderlich. Dazu wird die Probe über Schleif- und Ionenätzverfahren im zu untersuchenden Bereich auf wenige 10 nm ausgedünnt und auf einem speziellen Halter aus Messing fixiert. Mit Hilfe dieses Verfahrens können sowohl Probenquerschnitts- (cross-section) als auch Probenaufsaufnahmen (plan-view) vorbereitet werden. Am Mikroskop wird die fertige Halter-Proben-Struktur in einen

Probenmanipulator eingebaut, welcher das zu untersuchende Material in zwei Richtungen verfahren und zusätzlich verkippen kann.

Die bildgebenden Betriebsmodi eines TEMs werden bestimmt von der Art der Linsen- und Blendeneinstellung. Erreicht nur der ungebeugte Primärstrahl, nicht aber andere gebeugte Strahlen die Probe, entsteht eine sog. Hellfeldabbildung. Werden über die Objektivblende bestimmte Beugungsreflexe selektiert und der Primärstrahl so abgelenkt, dass er nicht durch die Objektivblende gelangt, kann eine Dunkelfeldaufnahme erreicht werden. Diese lässt in ihrer Abbildung nur diejenigen Bereiche hell erscheinen, welche zur Entstehung des ausgewählten Reflexes beigetragen haben, alle anderen Bildbereiche erscheinen dunkel.

Des Weiteren bietet ein TEM die Möglichkeit, ein Beugungsbild eines ausgewählten Feinbereichs der Probe anzufertigen (SAED selected area electron diffraction). Wird die Zwischenlinse aus dem Projektionslinsensystem auf die Brennebene statt auf die Bildebene der Objektivlinse fokussiert, kann das Beugungsbild der Elektronen der kristallinen Schicht abgebildet werden. Über die entsprechende Visualisierungsebene kann damit das reziproke Gitter der Probe untersucht werden.

Sofern die Probe in ausreichendem Maße ausgedünnt ist, kann deren Kristallstruktur mittels TEM direkt abgebildet werden. Beim sog. High-Resolution-TEM (HRTEM) werden die Linsensysteme idealerweise so eingestellt, dass ein parallel einfallender Elektronenstrahl die Probe entlang einer sog. Zonenachse passiert. Verlaufen die Schnittkanten von mehreren Ebenen parallel zueinander, spricht man von einer Zone. Die Zonenachse beschreibt dabei die Richtung der Schnittkante. Durch die Wechselwirkung des Strahls mit der Probe entsteht ein Abbild der Kristallstruktur mit einem hochauflösenden Phasenkontrast auf Grundlage von Interferenzunterschieden [141–143].

Im Gegensatz dazu ist eine direktere Interpretation der Probenzusammensetzung über hochauflösende Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. Scanning transmission electron microscopy, STEM) möglich, da der atomare Kontrast mit der Ordnungszahl der jeweiligen Elemente korreliert. Für das STEM-Verfahren rastert ein fokussierter Elektronenstrahl über die Probe, während ein zuschaltbarer Ringdetektor die dabei gewonnenen Informationen in Form von Streuintensitäten sammelt.

4.6 Rasterelektronenmikroskopie: REM

Ein weiteres Verfahren zur Visualisierung von Materialoberflächen sowie zur Charakterisierung ihrer chemischen Zusammensetzung in ausgewählten Bereichen stellt die Rasterelektronenmikroskopie (REM) dar. Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden an einem Gerät des Typs XL30 ESEM FEG der Firma FEI durchgeführt, das, ähnlich wie das oben

beschriebene TEM, mit einer Feldemissionsquelle arbeitet. Abbildung 4.17 a) illustriert die Strahlführung dieses Geräts, dessen maximale Energie 30keV beträgt. Ein Elektronenstrahl wird über ein System aus magnetischen Linsen fokussiert und mittels eines Rastergenerators linienförmig über die Probe gelenkt. Dabei können die Primärelektronen, proben- und energieabhängig, zwischen 0.1 und 10 μm tief in die Probenoberfläche eindringen. Jeder Punkt des Rasters erzeugt dabei verschiedene Wechselwirkungssignale (siehe Abbildung 4.17 b) aufgrund der Charakteristik der Probenoberfläche, die mit geeigneten Detektoren – als wichtigste Analysedetektoren erweisen sich der SE-Detektor (Sekundärelektronen), der BSE-Detektor (Backscattered Electron) und der EDX-Detektor (Energiedisperive Röntgenanalyse) – ausgelesen werden können [144]. Die aus der Probenoberfläche austretenden Sekundärelektronen ermöglichen

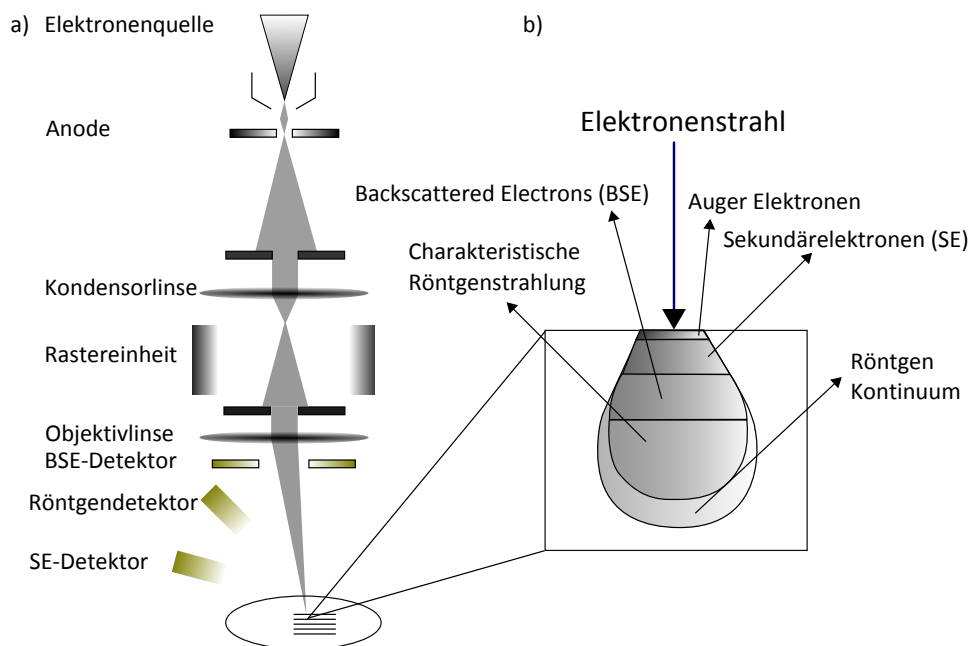


Abb. 4.17: a) Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. b) zeigt die Elektronendiffusionswolke und die daraus entstehenden Signale. Nach [145]

einen besonders guten topographieabhängigen Kontrast aufgrund ihrer oberflächennahen Entstehung. Auf der Oberfläche bewirken die Primärelektronen eine Ionisation der Probenatome und verursachen damit eine Emission schwach gebundener Elektronen mit einer typischen Energie im Bereich von wenigen eV. Aufgrund ihrer niedrigen Energie können diese Elektronen über eine positiv angelegte Spannung am SE-Detektor eingefangen und über einen Steuerrechner ausgelesen werden.

Auch mit backscattered Elektronen (BSE) kann die Oberfläche der Probe charakterisiert werden. Der größte Unterschied gegenüber SE ist ihre elementspezifische Abbildung der Ober-

fläche. Trifft der Primärstrahl auf die Oberfläche, führen die elastischen Stöße zwischen den Elektronen und den Atomkernen zu einer Rückstreuung in verschiedene Richtungen mit hohem Austrittswinkel. Je größer die Ordnungszahl eines Kerns, desto höher ist die Rückstreuungswahrscheinlichkeit, wodurch sich der elementspezifische Kontrast ergibt. Außerdem stammen die Signale beim BSE aus einem größeren Bereich der Oberfläche aufgrund ihres Austrittsverhaltens.

Über den EDX-Detektor nutzt man die Tatsache aus, dass aufgrund der hohen Primärstrahlenergien charakteristische Röntgenstrahlung provoziert wird. Diese kann den entsprechenden Elementen genau zugeordnet werden.

4.7 High Temperature Seebeck: HTS

Zur Evaluation der thermoelektrischen Eigenschaften der aufgewachsenen Schichten wurden verschiedene Messsysteme verwendet. Für 2-Punkt-Widerstandsmessungen sowie 4-Punkt van-der-Pauw-Messungen stand ein Parameter Analyzer 4200 SCS von Keithley zur Verfügung. Zur Ermittlung des Seebeck-Koeffizienten wurde ein an der Universität Chemnitz entwickelter Hochtemperatur-Seebeckmessstand (HTS) verwendet. Dieses Gerät ermöglicht zudem die Messung des temperaturabhängigen elektrischen Schichtwiderstandes über eine van-der-Pauw vier-Punkt-Anordnung.

Das Grundprinzip der van-der-Pauw-Methode basiert auf dem Einprägen eines Stroms bei gleichzeitiger Messung der Spannung über vier möglichst punktförmige Kontakte, welche meist an den Ecken der Probe mit homogener Schichtdicke hergestellt werden. Mit dieser Konfiguration werden acht Messungen (siehe Abb.4.18) an der Probe durchgeführt und der Schichtwiderstand aus folgenden Formeln berechnet:

$$\rho_A = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot f_A t_S \cdot \frac{(V_1 - V_2 + V_3 - V_4)}{4I} \quad (4.26)$$

$$(4.27)$$

$$\rho_B = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot f_B t_S \cdot \frac{(V_5 - V_6 + V_7 - V_8)}{4I} \quad (4.28)$$

$$(4.29)$$

mit ρ_A und ρ_B spezifischer Widerstand in Ωcm , t_S Probendicke, V_1 - V_8 die gemessenen Spannungen, I der eingepreßte Strom, f_A und f_B Korrekturfaktoren, die von der Probengeometrie abhängen [146].

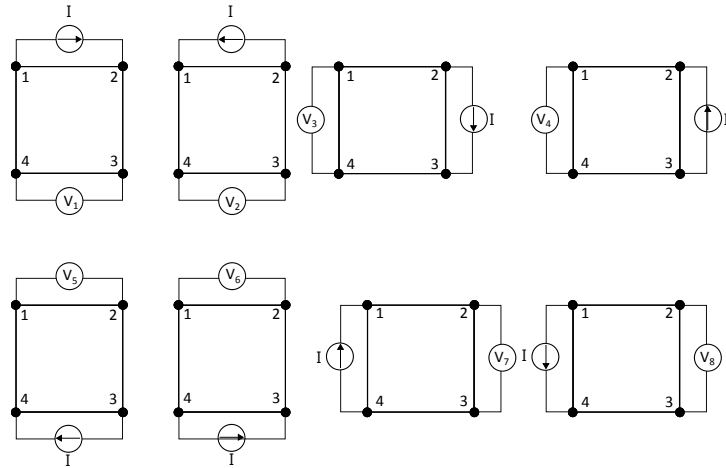


Abb. 4.18: Acht Messanordnungen der van-der-Pauw-Methode

Der durchschnittliche Widerstand errechnet sich letztendlich folgendermaßen:

$$\rho_{avg} = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} \quad (4.30)$$

Für die 2-Punktmessung am Parameter Analyzer 4200 SCS von Keithley wird eine konventionelle U-I Kennlinie bei verschiedenen Temperaturen aufgezeichnet.

Der HTS besteht im Wesentlichen aus zwei getrennt heizbaren Platten, die durch einen Abstand von 2mm voneinander getrennt sind. Auf beiden Seiten wird die Temperatur der Probe jeweils von einem K-typ Temperaturfühler, bestehend aus einem Alumel und einem Chromel-Schenkel, detektiert. Die beiden Schenkeltypen dienen gleichzeitig der Spannungsmessung mittels Nanovoltmeter. Das komplette Messsystem befindet sich in einer Vakuumkammer und kann auf einen Druck von bis zu 10^{-7} mbar abgepumpt werden. Für die Durchführung der Messung wird die Probe mit der Schichtseite nach unten mittels Wolframfeder auf die Kontaktspitzen der Thermocouples auf beiden Heizerseiten angedrückt.

Für die eigentliche Messung nach Abpumpen der Vakuumkammer stehen verschiedene Optionen zur Auswahl. Das Grundprinzip einer Seebeckmessung basiert darauf, dass einem gemessenen Wert der Spannung U eine Temperaturdifferenz ΔT zugeordnet wird. Eine derartige Zuordnung kann beispielsweise durch Anwendung der Relaxationsmethode erreicht werden: Zu diesem Zweck wird eine Seite der Probe kurzzeitig erhitzt, während die Temperatur der diametralen Probenseite konstant gehalten wird. Dies ermöglicht die Aufzeichnung der Relaxation der Temperatur zum Ausgangszustand $\Delta T \rightarrow 0$ (siehe Kap. 2.1.1). Über die sich einstellende Angleichung der Temperatur wird eine dynamische Messung der Spannung in Abhängigkeit

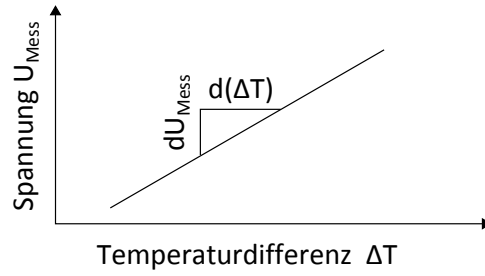


Abb. 4.19: Die gemessene Spannung wird über die sich ändernde Temperaturdifferenz aufgetragen. Über die Steigung lässt sich daraus der Seebeck-Koeffizient ermitteln

von Temperaturdifferenzen erreicht:

$$U_{Mess} = U_{Thermo} + U_0 = (T_2 - T_1) (\alpha_B - \alpha_A) \quad (4.31)$$

$$\alpha_B = \frac{dU_{Mess}}{d(\Delta T)} + \alpha_A \quad (4.32)$$

Die Offsetspannung U_0 kann über die Auswertung der Messung anhand der Steigung eliminiert werden. α_A entspricht dem abzuziehenden Seebeckwert der Messleitungen.

Da eine Relaxation auf gleiche Temperatur viel Zeit in Anspruch nimmt, kann eine alternative Methode zur Messung des Seebeck-Koeffizienten α mit verschiedenen Temperaturrampen vorgezogen werden (Methode der alternierenden Gradienten). Dazu wird die Temperatur eines Heizers konstant gehalten, gleichzeitig wird die Temperatur des zweiten Heizers um $\Delta T = 10K$ erhöht. Erreicht der zweite Heizer seine Endtemperatur $\Delta T = 10K$, wird dieser konstant auf der Temperatur gehalten, während der vorher ungeheizte Heizer um die gleiche Differenz aufgeheizt wird. Dieses alternierende Hochfahren der Temperatur setzt sich bis zur eingestellten Endtemperatur fort und ermöglicht, analog zur oben vorgestellten Relaxationsmethode, die Bestimmung temperaturabhängiger Seebeck-Koeffizienten [147].

Kapitel 5

Ergebnisse

Bereits 2005 gelang erstmalig der erfolgreiche Nachweis c-Achsen-orientierten Wachstums des thermoelektrischen Oxids $Ca_3Co_4O_9$ auf siliziumtechnologisch relevanten Substraten. Die Gruppe um Y.F. Hu verwendete sowohl [100]-Silizium-Substrate als auch Si-Substrate mit natürlicher Oxidschicht SiO_2 für das Wachstum dünner $Ca_3Co_4O_9$ -Filme und erreichte auf diese Weise eine Integration von $Ca_3Co_4O_9$ in die Siliziumtechnologie [148, 149].

Im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit gelang das PLD-Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf einer YSZ-Schicht mit [100]-Si-Substrat. YSZ genießt als alternatives Gate-Oxid in den letzten Jahren verstärkte Aufmerksamkeit [150]. Bei den hier vorgestellten Schichtsynthesen bietet eine YSZ-Zwischenschicht u.a. den Vorteil thermodynamischer Stabilität bis 1000K in Kontakt mit Silizium, welches mit Sauerstoff zu SiO_2 reagiert. Die YSZ-Pufferschicht unterdrückt Interdiffusion zwischen Si-Substrat und Metalloxid. Das YSZ ermöglicht zudem das epitaktische Wachstum eines Metalls der Platingruppe (siehe dazu Kapitel 2.4.2). Auf den Ir/YSZ/Si-Substraten wiederum lässt sich, wie gezeigt wird, ebenfalls epitaktisches $Ca_3Co_4O_9$ aufwachsen. Dadurch wird nicht nur das direkte Wachstum auf potentiellen Metallelektroden ermöglicht, sondern darüber hinaus wächst das Material mit einer in-plane Epitaxie auf, was zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit der Schicht führt. Die YSZ/Si-Substrate der hier vorgestellten Wachstumsversuche wurden mir dankenswerterweise von der Diamantarbeitsgruppe um Dr. Schreck zur Verfügung gestellt. Für die Herstellung sowohl hochqualitativer tetragonaler als auch kubischer YSZ-Schichten steht der Gruppe eine PLD-Anlage zur Verfügung. Als Ausgangssubstrat werden (001)-orientierte Siliziumwafer verwendet. Die natürliche Oxidschicht des Substrats kann dabei durch eine reduzierende Umgebung zu Beginn des PLD-Prozesses eliminiert werden, was ein direktes Wachstum von YSZ auf Silizium ermöglicht. Zur Steuerung der gewünschten Kristallstruktur finden Targets mit unterschiedlichem Gehalt zwischen $x = 5 - 25\%$ Mol $YO_{1.5}$ Anwendung. Wie aus Abbildung 2.17 hervorgeht, ist zwischen 5 und

Gitterkonstanten aller verwendeten Materialien		
Material	Gitterkonstante in [100]	Gitterkonstante in [110]
$SrTiO_3$	0.3905nm	0.552nm
$SrTi_{1-0.3}Nb_{0.3}O_3$	0.396nm	0.560nm
Saphir (0001)	0.4763nm	–
YSZ kubisch	0.51496nm	0.728 nm
YSZ tetragonal	0.5098nm	0.72097nm
Iridium	0.383nm	0.542nm

Tab. 5.1: Gitterkonstanten aller verwendeten Substrate für verschiedene Raumrichtungen

12 Mol $YO_{1.5}$ eine tetragonale Phase, oberhalb von 12% kubisches YSZ zu erwarten. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Versuche wurden sowohl tetragonale als auch kubische Substratschichten verwendet (siehe dazu auch [92, 107, 108]).

5.1 Wachstum von $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ -Schichten

Das Ziel dieser Versuchsreihe bestand darin, die Entwicklung oxidischer thermoelektrischer Generatoren durch die Ablation kristalliner Dünnschichten von hoch Niob-dotiertem Strontiumtitanat voranzutreiben. Als Substrate kamen dabei sowohl Strontiumtitanat ((100), einkristallin) als auch das epitaktische Ir/YSZ/Si-Substrat (siehe dazu auch Kap. 2.4.2) zum Einsatz. Neben der Anwendung von RHEED wurde die genaue Struktur der Schichten mittels Röntgendiffraktion, Rasterkraftmikroskopie, Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) analysiert. Des Weiteren konnten erste elektrische Messungen Hinweise auf die Kontaktqualität zwischen dem thermoelektrischen Oxid und dem Ir auf dem Ir/YSZ/Si-Substrat liefern.

5.1.1 Homoepitaxie von $SrTiO_3$

Für das Wachstum hoch Niob-dotierter Strontiumtitanatschichten musste in einem ersten Schritt das Hochdruck-RHEED-PLD-System durch die Beschichtung homoepitaktisch gewachsener undotierter Strontiumtitanat-Schichten validiert werden. Ein Sauerstoffpartialdruck von 0.003 mbar erwies sich als optimal und wird auch in der Literatur bestätigt [151, 152]. RHEED-Oszillationen und damit Lage-für-Lage-Wachstum wurde bei Wachstumstemperaturen zwischen 645°C und 700°C erreicht. Temperaturen unterhalb von 645°C führten häufig zu in-

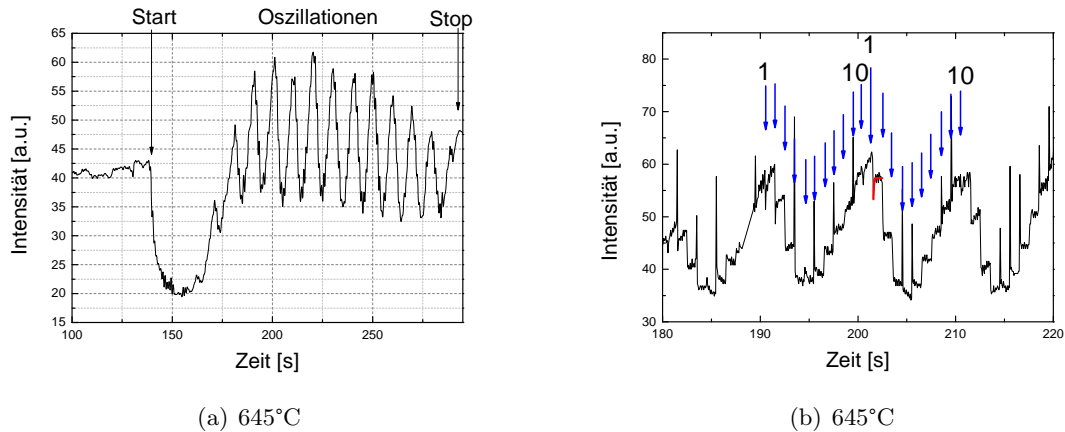


Abb. 5.1: RHEED-Überwachung von homoepitaktischem Wachstum: in a) ist das Wachstum von 14 Monolagen $SrTiO_3$ auf $SrTiO_3$ bei einer Wachstumstemperatur von 645°C zu sehen. Anfänglich wird jedoch auch schon Material aufgetragen, jedoch zeigen sich die dazugehörigen 3 ML nicht als Oszillationen. b) zeigt ein vergrößerter Ausschnitt einzelner Oszillationen die Pulscharakteristik der Oszillationen. Auf diese Weise kann sowohl die Pulsfrequenz als auch die nötige Pulszahl für eine Monolage abgezählt werden.

selartigem Wachstum, worauf auch das Auftreten dreidimensionaler RHEED-Beugungsbilder hindeutet. Zu hohe Temperaturen $T > 700^\circ$ können indes zu Step-Flow-Growth führen, was sich durch eine nahezu unveränderte Intensität des RHEED-Beugungsbildes bemerkbar macht. Bei Temperaturen von über 800°C verschlechterte (Auftreten unerwünschter Reflexe, diffuses Bild) sich das RHEED-Bild auch ohne Beschichtung, so dass davon auszugehen ist, dass hier die Temperaturobergrenze des Heizer-Gesamtsystems erreicht ist und es zu unerwünschter Kontamination der Substratschicht kommt. Bis zu einer Temperatur von 800°C war allerdings ein äußerst zuverlässiger Betrieb des Systems gewährleistet.

Für das angestrebte Lage-für-Lage-Wachstums darf zudem die Wachstumsrate nicht zu hoch gewählt werden. Da es sich bei der gepulsten Laserablation um keinen kontinuierlichen Materialauftrag handelt, wird die Wachstumsrate statt in nm/s in nm/Puls ausgedrückt (siehe Kapitel 4.1.2). Ideal erwiesen sich dabei im Verlauf verschiedener Versuche 0.03nm/Puls bis 0.06nm/Puls. Damit kann eine Monolage des deponierten Materials bei 1Hz Pulsfrequenz innerhalb von 6-10 Sekunden gewachsen werden.

Abbildung 5.1 zeigt während des Wachstums aufgenommene RHEED-Intensitätsoszillationen bei 645°C . Sowohl bei dieser Probenschicht als auch bei einer Vergleichsprobe (Substrattemperatur 700°C , nicht abgebildet) können klare Oszillationen mit Einzelpulscharakteristik beobachtet werden. Anfänglich wird jedoch auch schon Material aufgetragen, jedoch zeigen sich die dazugehörigen 3 ML nicht als Oszillationen. Als möglicher Grund kommt ein nicht optimal vorbereitetes Substrat in Betracht (d.h. die Stufenoberfläche wie sie in Kap.3.3.3 dargestellt wurde konnte nicht erreicht werden). Erst wenn sich die Substratoberfläche aufgrund des Materialauftrages unter optimalen Wachstumsbedingungen erholt, zeigen sich die Oszillationen. Die Korrelation zwischen Oszillationen und Lage-für-Lage-Wachstum konnte durch eine Messung der Schichtdicke bestätigt werden.

5.1.2 Heteroepitaxie von $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ auf SrTiO_3

Im Folgenden wird über das Wachstum von $\text{SrTi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ auf SrTiO_3 -Substraten berichtet. Da keine Einkristalltargets mit sehr hohen Niobkonzentrationen erhältlich sind, wurde ein $\text{SrTi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ -Target auf die in Kapitel 3.3.2 beschriebene Weise hergestellt. Die Gitterfehlانpassung zwischen undotiertem und dotiertem Material sollte damit in einem Bereich von etwa 1.4% liegen. Aufgrund der geringeren Dichte des gesinterten Targets gegenüber der Dichte eines einkristallinen Targets ist eine größere Wachstumsrate zu erwarten. Dies konnte anhand einer Schichtdickenbestimmung auch bestätigt werden. Wurden im Rahmen des homoepitaktischen Wachstums für das Aufwachsen einer Monolage zehn Pulse benötigt, lieferten bei Verwendung des gesinterten Targets bereits durchschnittlich 6.75 Pulse die notwendige Materialmenge für eine Monolage. Die Temperatur wurde auf 650°C eingestellt. Abbildung 5.2 zeigt

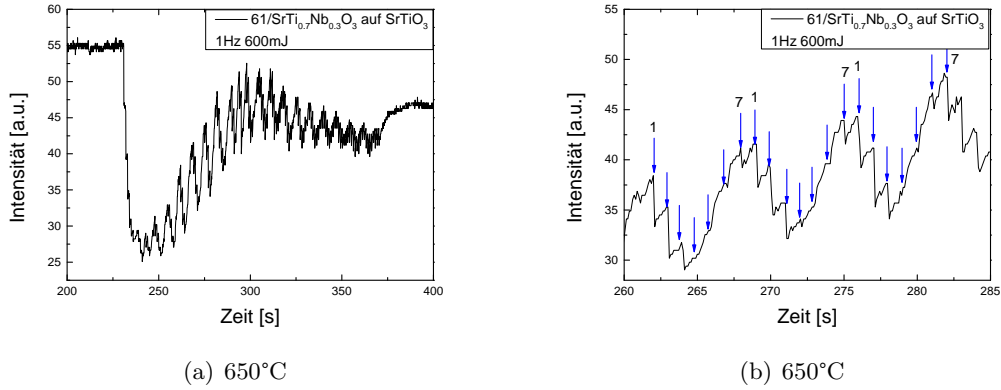


Abb. 5.2: RHEED-Oszillationen von $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ auf $SrTiO_3$ -Substraten. In b) ist ein vergrößerter Ausschnitt einzelner Oszillationen aus (a) dargestellt. Hier lassen sich 7 Pulse für das Wachstum einer kompletten Monolage zählen.

beispielhaft die RHEED-Oszillationen eines ablatierten $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ -Dünnsfilms. Aufgrund der Tatsache, dass $SrTiO_3$ -Einkristalle typischerweise mit der Verneuil-Methode gewachsen werden und diese Methode sehr empfindlich auf Dotierungsmaterial mit einem Abbruch des Kristallwachstums reagiert, kann höchstens $SrTi_{0.95}Nb_{0.05}O_3$ auf diese Weise gewachsen werden. Durch dieses Verfahren ist also nur eine geringe Dotierung mit Niob von etwa unter 5wt% möglich. Demnach ist die Herstellung von kristallinen $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ nur mit Dünnschichten möglich und damit eine Verwendung dieses Materialsystems im Bulk-Bereich nur mit Einbußen in der thermoelektrischen Performance zu realisieren.

Das größte Problem für das Wachstum von $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ -Bulk-Kristallen mittels Verneuil-Methode ist die Wachstumsgeschwindigkeit. An einem Wachstumskeim wird dabei Schicht für Schicht das geschmolzene Material zum Erstarren gebracht. Um versetzungsfreie $SrTiO_3$ -Kristalle zu erhalten, ist hochreines Material bei geringem Temperaturgradienten notwendig [153]. Werden noch Dotierstoffe hinzugefügt, wird das Wachstum nochmals wesentlich erschwert. Damit ist ein Wachstum von hochdotierten $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ -Bulk-Kristallen auch unter ökonomischen Gesichtspunkten für den Einsatzzweck als thermoelektrisches Material nicht sinnvoll.

Der Wachstumsprozess der dargestellten 21 Monolagen wurde mit Hilfe des in Kapitel 3.3 beschriebenen RHEED-Systems in-situ kontrolliert. Um eine Bestimmung der Schichtdicke zu ermöglichen, wurden anschließend zusätzliche 5850 Laserpulse Material aufgetragen.

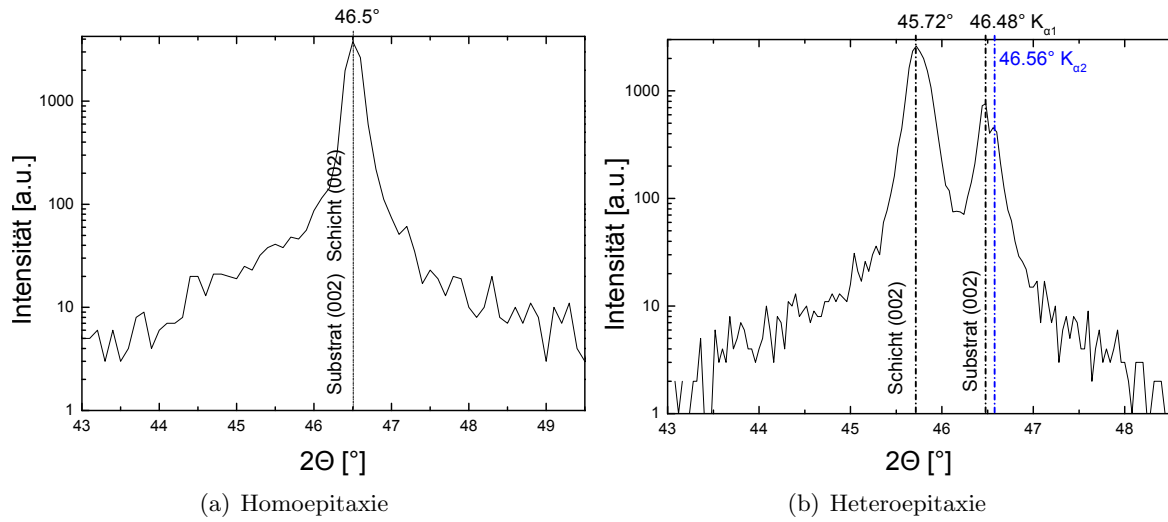


Abb. 5.3: Darstellung des $\theta - 2\theta$ -Scans einer homoepitaktischen Schicht ($SrTiO_3$) und einer $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ -Schicht auf $SrTiO_3$. Bei (b) ist eindeutig ein zweiter XRD-Peak aufgrund der Dotierung der Schicht zu sehen.

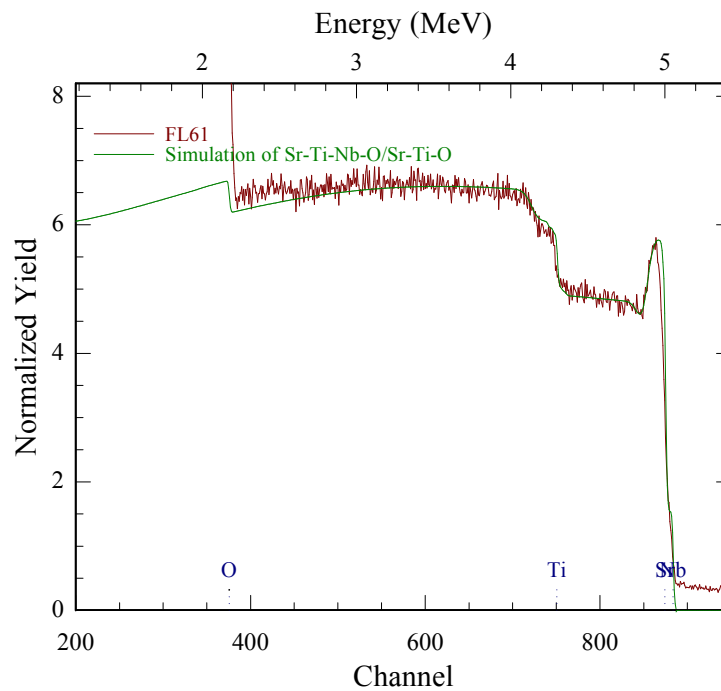


Abb. 5.4: RBS-Spektrum einer $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ -Schicht auf einem $SrTiO_3$ -Substrat

Zur Bestätigung des kristallinen Wachstums des $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ -Schichtsystems wurden XRD-Analysen durchgeführt. Abbildung 5.3 zeigt anhand eines Vergleichs der $\theta - 2\theta$ -Scans die Unterschiede bezüglich der Lage der (002)-Peak-Reflexe zwischen einer homoepitaktisch gewachsenen Strontiumtitanatschicht (Abb. 5.3a) und hochdotiertem ($SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$) Strontiumtitanat (Abb. 5.3b). In Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert des Reflexes für reines $SrTiO_3$ ist in der Probe aus Abb. 5.3a ein ausgeprägter (002)-Reflex bei $2\theta = 46.5^\circ$ zu erkennen. Im XRD-Graph der $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ -Schicht aus (Abb. 5.3b) erscheint bei einem Wert von $2\theta = 45.72^\circ$ ein zusätzlicher Reflex. Wird für die Gitterkonstante des Nb-dotierten Strontiumtitanats ein Wert von 0.396nm angenommen, ergibt sich durch Berechnung ein Wert von 45.78° für die 2θ -Position. Vergleicht man diese beiden Werte miteinander, lässt dies den Schluss zu, dass tatsächlich epitaktisches $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ auf $SrTiO_3$ gewachsen werden konnte. In der Literatur lassen sich ähnliche Peakverschiebungen für Nb-dotierte $SrTiO_3$ -Schichten finden [154].

RBS-Messungen zur Bestimmung der Nb-Konzentration liefern aufgrund der ähnlichen Atomgewichte von Niob (92.9u) und Strontium (87.6u) keine eindeutigen Ergebnisse, da das Nb- und das Sr-Signal nicht getrennt werden können. Abbildung 5.4 veranschaulicht den Analyseversuch einer RBS-Messung mittels X-Rump (<http://www.genplot.com/>). Dazu wurde die Schicht mit 6 MeV beschleunigten He^{2+} -Ionen beschossen, um eine möglichst signifikante Auftrennung der beiden Elemente (Nb, Sr) zu erreichen. Trotz der höchstmöglichen Energie konnte dieses Ziel jedoch nicht erreicht werden. In Verbindung mit der zuvor mittels Profilometrie bestimmten Schichtdicke wurde das Spektrum dennoch angefitet und ein Wert von 27% für die Niobkonzentration ermittelt. Dieser Wert ist jedoch durch die Signalüberlagerung nicht genau zu bestimmen.

Die AFM-Aufnahmen in Abbildung 5.5 weisen zudem Lage-für-Lage-Wachstum nach. Beide Aufnahmen, also sowohl homoepitaktisch (Abb. 5.5b) wie auch heteroepitaktisch (Abb. 5.5a) gewachsene Schichten, lassen nach einigen Monolagen die typischen Stufen erkennen. Eine theoriebasierte Veröffentlichung der Gruppe um B. Amin [60] zeigt, dass für Niob-dotiertes Strontiumtitanat durch biaxiale und uniaxiale Verspannungen eine signifikante Erhöhung der thermoelektrischen Figure of Merit zu erwarten ist. Zur Validierung dieses vielversprechenden Ansatzes wurde auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit versucht, das Wachstum von $SrTiO_3$ - $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ -Multilagensystemen zu steuern. Aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten ist davon auszugehen, dass einzelne Fremdphasen-Monolagen zu einer Verspannung innerhalb des Schichtsystems führen. Daher wurden mehrere Schichtsysteme mit unterschiedlichen, absichtlich eingebrachten Zwischenschichten hergestellt. Aufgrund der Tatsache, dass Verspannungen über das Schichtwachstum relaxieren können, wurde versucht eine möglichst geringe Anzahl an Monolagen von $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ zwischen zwei $SrTiO_3$ zur Vermeidung dieses Effek-

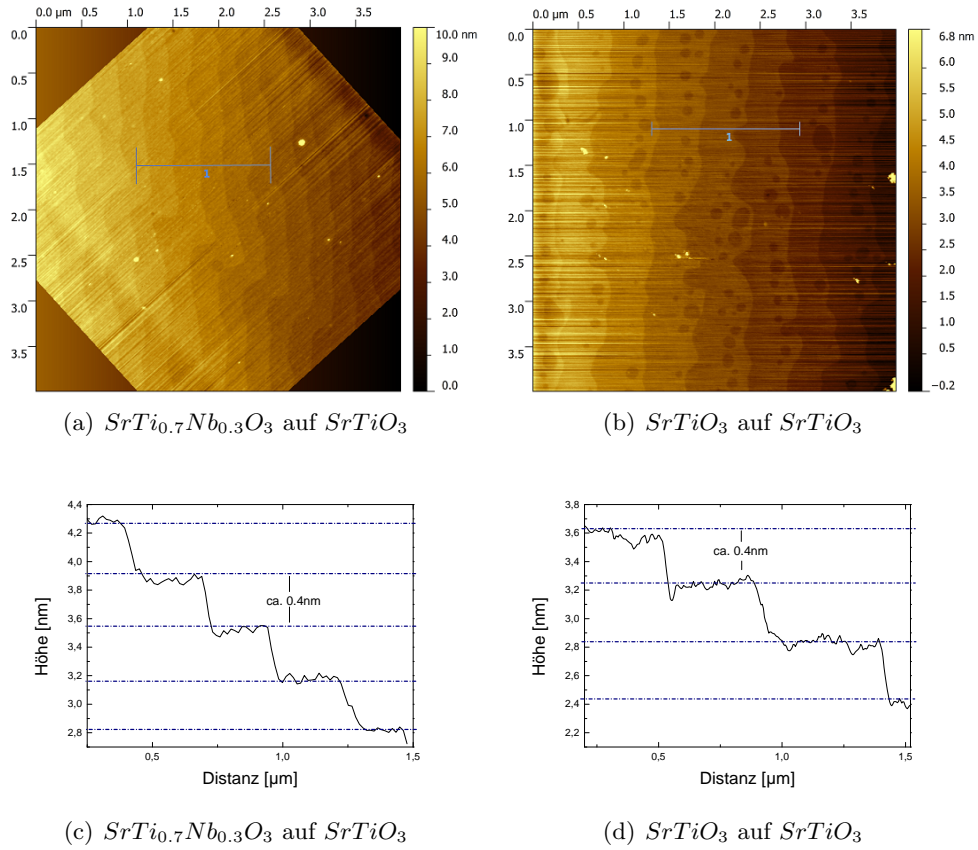


Abb. 5.5: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen nach dem Wachstum von 9 ML $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ (a) bzw. 8 ML $SrTiO_3$ auf $SrTiO_3$ (b). Höhenprofilmessungen zeigen eine Stufenhöhe von etwa 0.4 nm für beide Aufnahmen (c, d)

tes zu wachsen. (Für $SrTiO_3$ auf MgO und $SrTiO_3$ auf LAO ist die Relaxation bei etwa 25 ML größtenteils abgeschlossen [155], obwohl die Gitterunterschiede deutlich höher sind (STO/MgO 7.5%, STO/LAO -3% und $SrTiO_3$ - $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ 1.4%).)

Abbildung 5.6 dokumentiert einen derartigen Wachstumsprozess von $SrTiO_3$ und niedrig dotiertem $SrTi_{0.99}Nb_{0.01}O_3$ anhand der dadurch gemessenen RHEED-Oszillationen. Auf jeweils drei bis vier Monolagen $SrTiO_3$ folgen ebenso viele Zwischenschichten $SrTi_{0.99}Nb_{0.01}O_3$ (blau markiert). Zwar ist eine exakte Steuerung der Targetwechsel zum Zeitpunkt eines Oszillationmaximums aufgrund von Fluktuationen der Laserenergie während der Schichtdeposition nicht möglich. Dennoch konnte eine ausreichende Anzahl von Schichten gewachsen werden (4x 2-4ML $SrTiO_3$ /3ML $SrTi_{0.99}Nb_{0.01}O_3$), um das Wachstum von Multilagensystemen nachzuweisen. Ein initiales sowie ein finales RHEED-Beugungsbild in [100]-Richtung in Abbildung 5.7 veranschaulichen das Lage-für-Lage-Wachstum. Die Aufnahme vor Prozessbeginn (Abb. 5.9a)

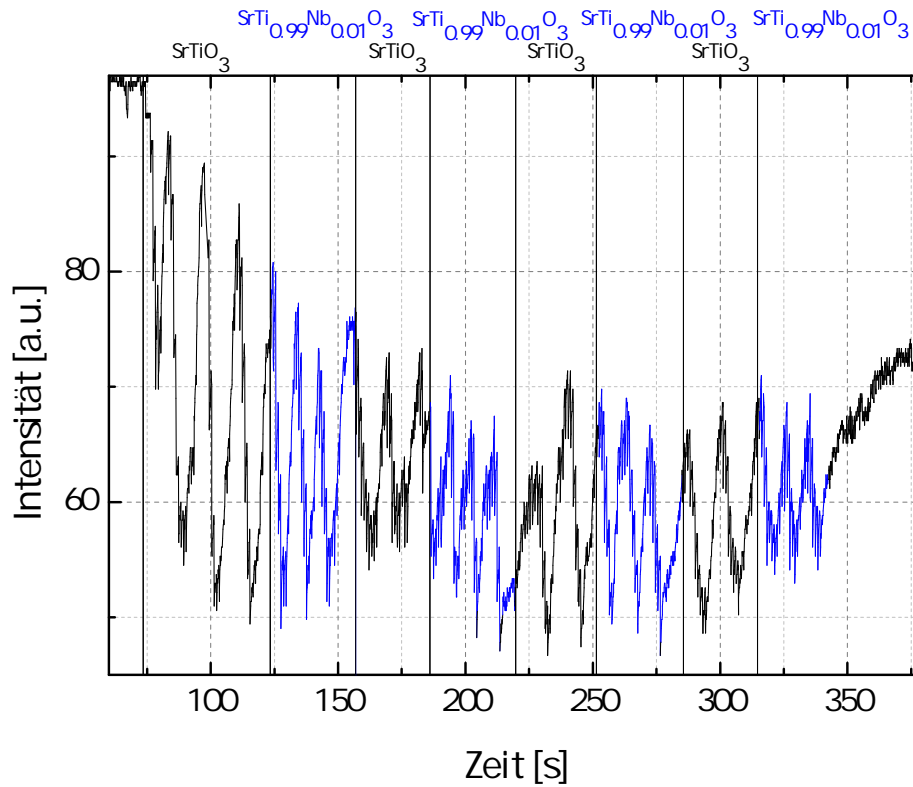


Abb. 5.6: RHEED-Oszillationen eines Multilagenwachstums aus undotiertem $SrTiO_3$ und 4x 2-4ML $SrTiO_3$ /3ML $SrTi_{0.99}Nb_{0.01}O_3$

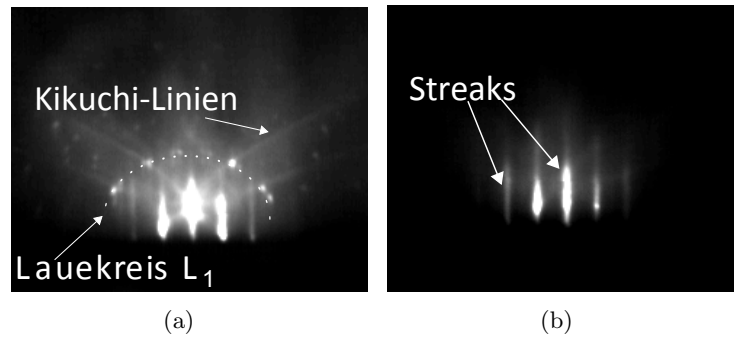


Abb. 5.7: Die RHEED-Beugungsaufnahmen aus der in 5.6 dargestellten Messung zeigen das Substrat vor (a) und nach der Beschichtung (b)

lässt deutlich einen Lauekreis erster Ordnung zusammen mit Kikuchi-Linien erkennen. Nach Beendigung des Ablationsprozesses sind ebendiese Kikuchi-Linien verschwunden, jedoch weist das Streakmuster auf eine glatte, lagenartig gewachsene Oberflächenbeschaffenheit hin.

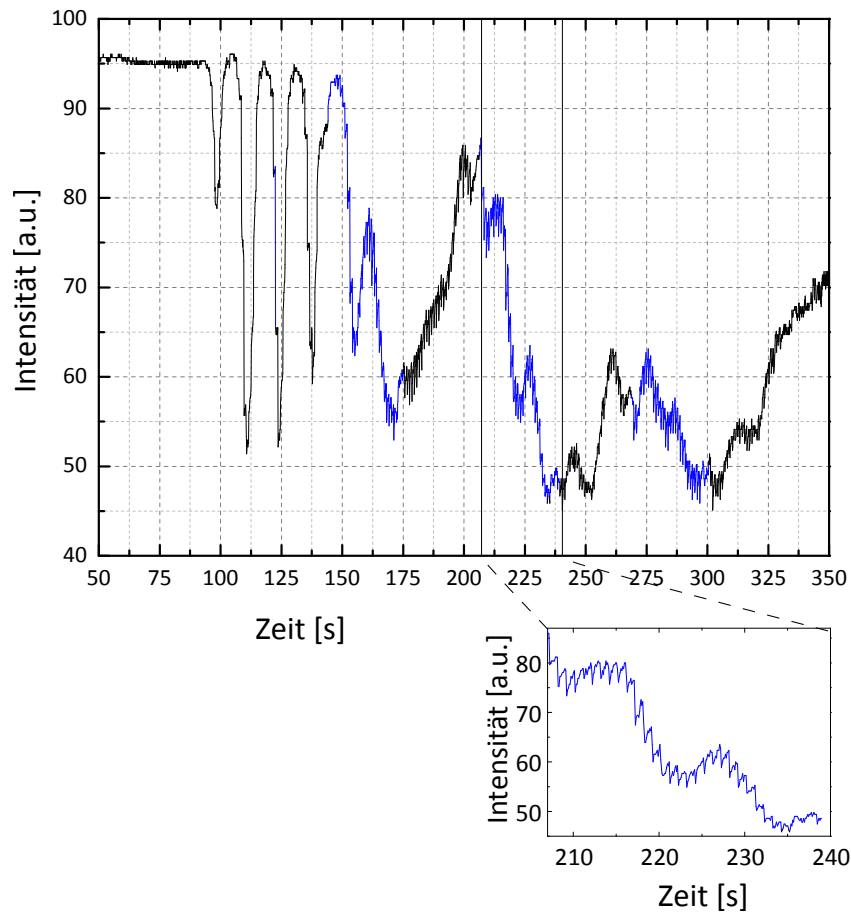


Abb. 5.8: RHEED-Oszillationen eines Multilagensystems aus $SrTiO_3$ (STO) und Zwischenlagen $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ (NBSTO). Nach 4 Monolagen (ML) STO folgen: 2ML NBSTO/3ML STO /3ML NBSTO/3ML STO/3ML NBSTO/2ML STO.

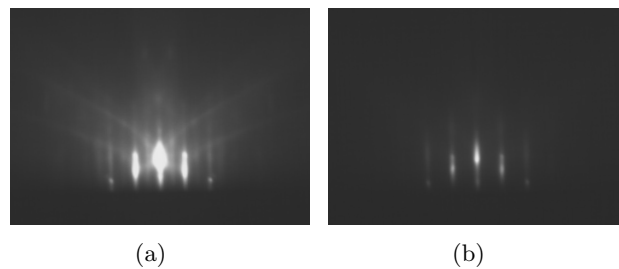


Abb. 5.9: Die RHEED-Beugungsaufnahmen zeigen passend zu Messung aus 5.8 das Substrat vor (a) und nach der Beschichtung (b)

In einem nächsten Schritt wurde eine Modifikation des Experiments mit hoch-dotiertem $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ unternommen. Wie aus Abbildung 5.8 hervorgeht, sind die Oszillationen in

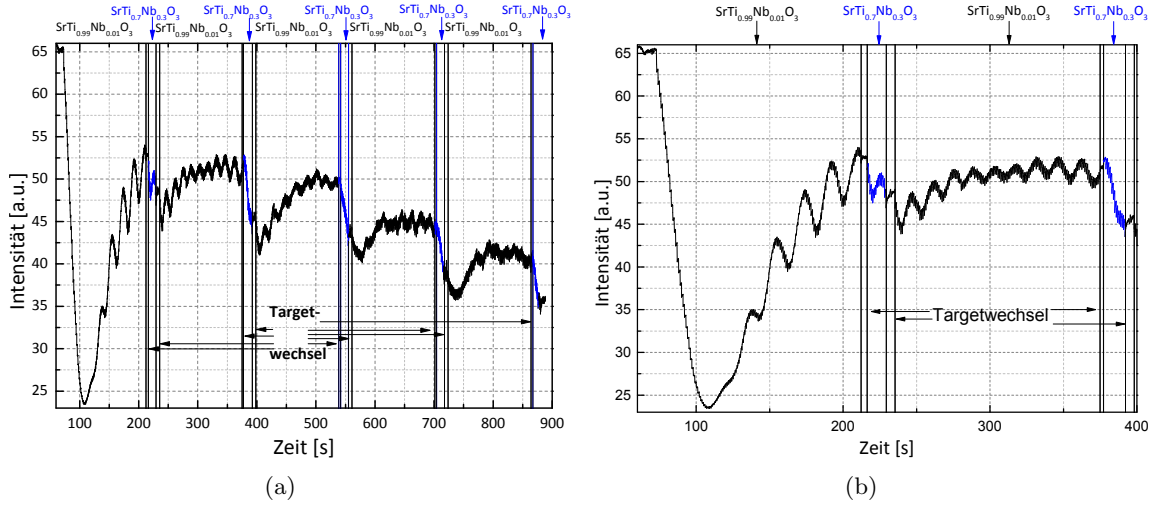


Abb. 5.10: (a) Multilagenwachstum mit je einer eingebauten Monolage $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$. Während des Targetwechsels (Start und Ende des jeweiligen automatisierten Targetwechsels werden angedeutet durch die senkrechten Striche) kommt es zu keiner Abscheidung des Materials. In (b) ist ein Ausschnitt aus (a) vom Start der Ablation bis zur zweiten Monolage $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ dargestellt. Dadurch sind die Targetwechsel (hier findet keine PLD statt) und die Oszillationen noch deutlicher zu identifizieren.

diesem Fall nach den jeweiligen Targetwechseln nicht so eindeutig zuzuordnen wie beim oben beschriebenen Multilagenwachstum mit $SrTi_{0.99}Nb_{0.01}O_3$. Dennoch erholen sich die Oszillationen, sobald mit undotiertem Strontiumtitanat beschichtet wird. Auch die RHEED-Beugungsbilder zeigen ein sehr ähnliches Verhalten vor und nach der Beschichtung. Klare RHEED-Streaks belegen ein sauberes Wachstum der Multilagen. Abbildung 5.10 zeigt erneut RHEED-Oszillationen während eines Multilagenwachstums mit jeweils einer integrierten Monolage hochdotierten $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ auf zehn ML niedrig dotiertes $SrTi_{0.99}Nb_{0.01}O_3$.

Hier konnte eine wesentliche Verbesserung der RHEED-Oszillationen über mehrere Targetwechsel hinweg beobachtet werden. Auch die durch einen Targetwechsel entstandenen Pausen sind deutlich zu erkennen.

5.1.3 Wachstum von $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ auf Ir/YSZ/Si

Als nächstes soll die Eignung von epitaktischen Ir-Schichten (Ir/YSZ/Si-Substrate) für das Wachstum von $SrTiO_3$ -Schichtsystemen untersucht werden. Eine genaue Beschreibung dieser Substrate findet sich in Kapitel 2.4.2. Die ausgeprägtesten RHEED-Oszillationen beim Wachstum auf Ir konnten bei der Ablation reinen Strontiumtitanats unter 0.002mbar Sauerstoffpartialdruck und 650°C Wachstumstemperatur erreicht werden. Soweit bekannt handelt es sich dabei um das erste Mal, dass das Wachstum von Strontiumtitanat auf einem Metalls substrat (Ir/YSZ/Si) mit RHEED-Oszillationen beobachtet werden konnte. Doch auch in diesem Fall konnten lediglich vier Oszillationen (Abbildung 5.11a) bzw. eine Oszillation (Abbildung 5.11b) detektiert werden. Diesem Phänomen liegt vermutlich die spezifische Oberflächenbeschaffenheit der Ir-Schichten zu Grunde. Zum erfolgreichen Lage-für-Lage-Wachstum

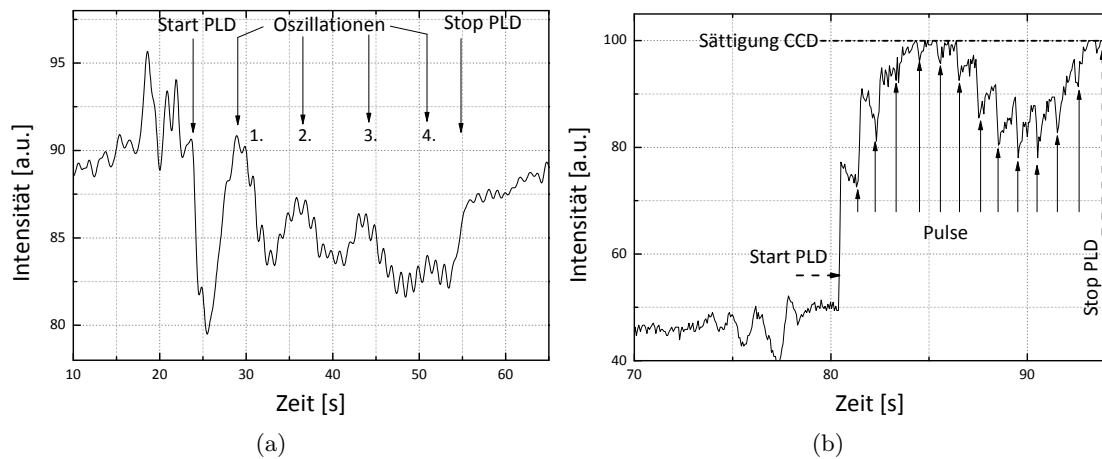


Abb. 5.11: Vier RHEED-Oszillationen eines Wachstumsprozesses von $SrTiO_3$ auf einem Ir/YSZ/Si-Substrat (a). Daneben (b) ist ein weiterer Aufwuchsversuch dargestellt. Nach dem erstmaligen Erscheinen einer Oszillation erhöht sich die Intensität derart stark, dass eine Fortsetzung der in-situ Analyse nicht mehr möglich war.

von $SrTiO_3$ bedarf es normalerweise sehr glatter Oberflächen. Bleibt eine Präparation der Strontiumtitanatsubstrate vor der Ablation aus, so können auch hier keinerlei RHEED-Oszillationen detektiert werden. Die Substrate mit Ir-Schichten wurden jedoch nicht präpariert und hatten damit nicht die selben atomar glatten Oberflächen wie die $SrTiO_3$ -Substrate. Auch konnten diese RHEED-Oszillationen auf Ir nur sehr selten beobachtet werden. Daher muss man davon ausgehen, dass bei den gemessenen RHEED-Oszillationen die Oberflächen für Lage-für-Lage-Wachstum gerade ausreichend glatt waren. Zukünftige Messungen müssen jedoch bei geeigneter reproduzierbarer Präparation diese Messergebnisse bestätigen.

Abbildung 5.12a zeigt eine Rasterkraftmikroskopaufnahme des unbeschichteten Ir/YSZ/Si-

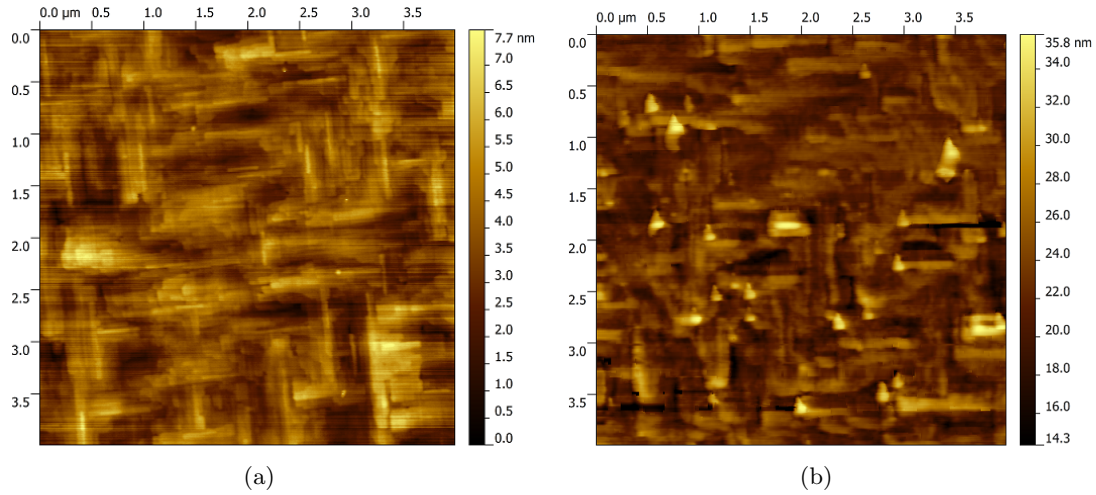


Abb. 5.12: a: Topographie eines unbeschichteten Ir/YSZ/Si-Substrats mittels AFM. b: Topographie der Oberfläche nach 100 PLD-Pulsen mit undotiertem $SrTiO_3$

Substrats. Deutlich zu erkennen ist die im Vergleich zum geätzten $SrTiO_3$ erheblich höhere Rauigkeit der Oberfläche (Ir Oberfläche $R_a \approx 0.15nm$. $SrTiO_3$ $R_a \approx 0.03nm$). Diese kann jedoch aufgrund der chemischen Stabilität von Ir nicht geätzt werden, wie es für Strontiumtitanat der Fall ist. Nach der Ablation von etwa 100 Pulsen (entspricht etwa 14 ML) Strontiumtitanat kann die Topographie der unbeschichteten Substratschicht weiterhin erahnt werden, weshalb Inselwachstum nahezu ausgeschlossen werden kann. Aufgrund der hohen Stufendichte könnte es sich bei diesem Wachstumsprozess um Step-Flow-Growth handeln. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Beschichtungen von $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ auf Ir/YSZ/Si handelt es sich, soweit bekannt, um die ersten Versuche dieser Art überhaupt. Das direkte Wachstum von $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ auf Metallschichtsubstraten ist im Hinblick auf elektrische Kontakte mit geringem elektrischen Widerstand für die Weiterentwicklung von Thermogeneratoren von essentieller Bedeutung. Die Beobachtung von RHEED-Oszillationen konnte während des Wachstums hochdotierter Schichten nicht erreicht werden. Die weitere Analyse der aufgewachsenen Schichten erfolgte daher mittels $\theta - 2\theta$ -Scans, Rocking und Φ -Scans am XRD. Auf diese Weise sollten insbesondere Erkenntnisse über die Schichtqualität gewonnen werden. Abbildung 5.13a zeigt den (002)-Reflex einer etwa 160nm dicken $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ -Schicht, der mit 45.94° im Bereich hochdotierter Dünnschichten aus $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ liegt. Für die Halbwertsbreite der Rockingkurve lässt sich ein Wert von 0.547° messen. Trotz der Tatsache, dass keine glatten Substratoberflächen (Substratschicht wie gewachsen) zur Verfügung standen und ein hochdotiertes selbstgesinteres Target verwendet wurde, erreicht dieses Maß der Verkipfung die Größenordnung bisher publizierter Werte für $SrTiO_3$ auf Ir-Schichten, welche jedoch mit undotierten einkristallinen

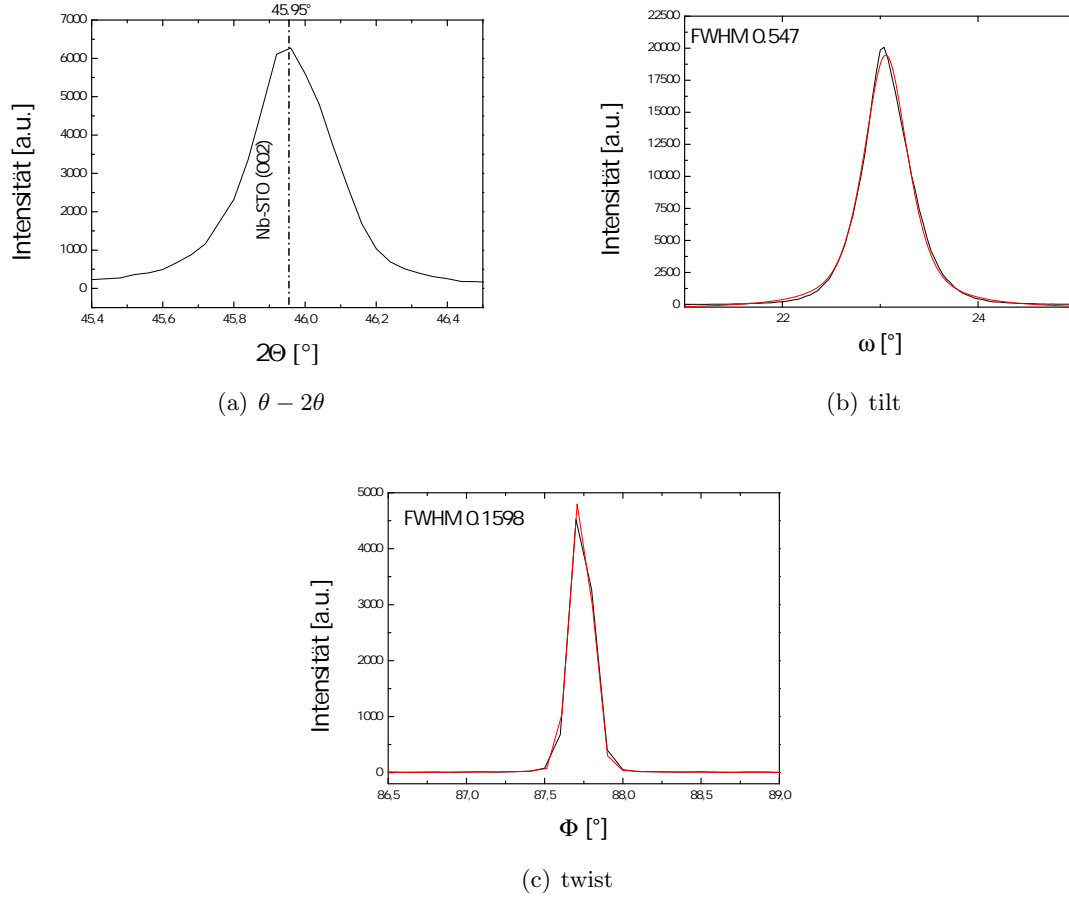


Abb. 5.13: $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ -Schicht auf Ir/YSZ/Si. Darstellung eines $\theta - 2\theta$ -Scans (a) in Kombination mit der entsprechenden Rockingkurvenmessung (b) und dem Φ -Scan (c).

$SrTiO_3$ Targets hergestellt wurden (0.44° - 1.14°). (Gsell et al. [156]). Für einen Φ -Scan wurde der (111)-Reflex des aufgetragenen $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ -Dünnschicht ausgewählt. Dieser lag bei $2\theta = 39.4^\circ$ und damit in ausreichender Entfernung zum Ir (111)-Reflex ($2\theta = 40.6^\circ$). Der am Gerät eingestellte Polarwinkel betrug $\chi = 54.4$ und lag damit nahe am theoretischen Wert von $\chi = 54.7$. Im Verlauf einer ganzen Umdrehung erscheinen im Scan vier deutliche Reflexe, die das epitaktische Wachstum einer kubischen Schicht nachweisen.

Die Analyse eines ausgewählten Reflexes ergibt für den twist einen Wert von etwa 0.16° , was für einen twist-Wert ein hervorragendes Ergebnis darstellt. Um eine weitere Reduzierung der Verkipfung zu erreichen, wurden infolgedessen weitere Proben hergestellt. Der im Rahmen dieser Rockingkurvenserien erreichte Maximalwert der Halbwertsbreite liegt bei 0.486° , wie das Inset der Abbildung 5.14 zeigt. Zusätzlich sind die $\theta - 2\theta$ -Scans eines $SrTiO_3$ -Substrats, eines

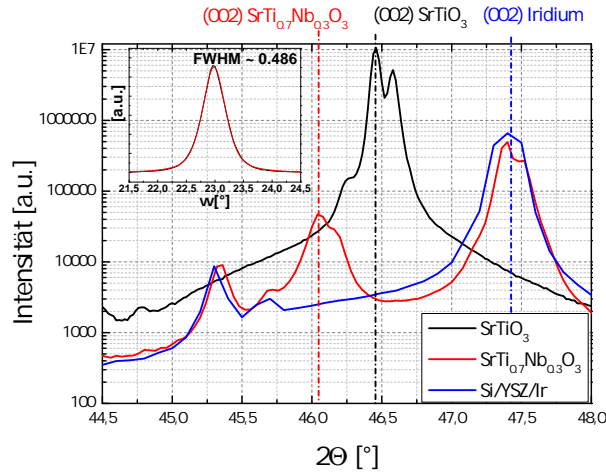


Abb. 5.14: $\theta - 2\theta$ -Scans verschiedener Proben (schwarz $SrTiO_3$ -Einkristall, rot $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$, blau Ir/YSZ/Si-Substrat), zur Verdeutlichung der jeweiligen Peakpositionen übereinander dargestellt. Das Inset veranschaulicht die Rockingkurve der $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ -Schicht.

mit $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ beschichteten Ir/YSZ/Si-Substrats und eines unbeschichteten Ir/YSZ/Si-Substrats im Bereich des (002)-Reflexes dargestellt. Die jeweiligen Peaks bestehen aus $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ -Reflexen, wodurch sich die Peakform erklären lässt. Dabei sind die unterschiedlichen Positionen der jeweiligen (002)-Reflexe bei etwa 47.5°(Ir), 46.5°($SrTiO_3$) und 46°($SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$) deutlich zu erkennen.

Eine Analyse der $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ auf Ir-Schichten mittels HR-TEM diente dem Nachweis des epitaktischen Wachstums am Interface. Darüber hinaus sollten auf diese Weise Erkenntnisse über die Nb-Verteilung entlang der Schichten erlangt werden, um sowohl Interdiffusion als auch Clusterbildung von Niob am Interface ausschließen zu können. Für cross-section TEM-Aufnahmen wurden zwei Proben präpariert. Dabei handelte es sich um einen aus $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ gewachsenen Dünnschicht (110nm) sowie ein Multisystem aus etwa 41 Monolagen undotiertem $SrTiO_3$ und 28 Monolagen Niob-dotiertem $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$. Abbildung 5.15 zeigt sowohl eine Aufnahme am Interface zwischen Nb-dotiertem Strontiumtitanat auf Ir als auch eine EDX-Analyse entlang der beiden verschiedenen Dünnschichten. Anhand der Aufnahme am Interface kann epitaktisches Wachstum direkt auf dem Metallfilm ohne etwaige Zwischenschichten nachgewiesen werden (siehe dazu Abbildungen 5.15, 5.17). Die EDX-Analyse belegt ferner, dass der Nb-Anteil nur in der mit dem entsprechenden Target gewachsenen Schicht zu finden ist. Ein abrupter Knick am Interface deutet darauf hin, dass keinerlei unerwünschte Diffusionseffekte auftreten.

Die Darstellung des Interfacebereichs zwischen $SrTiO_3$ und $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ in Abbildung

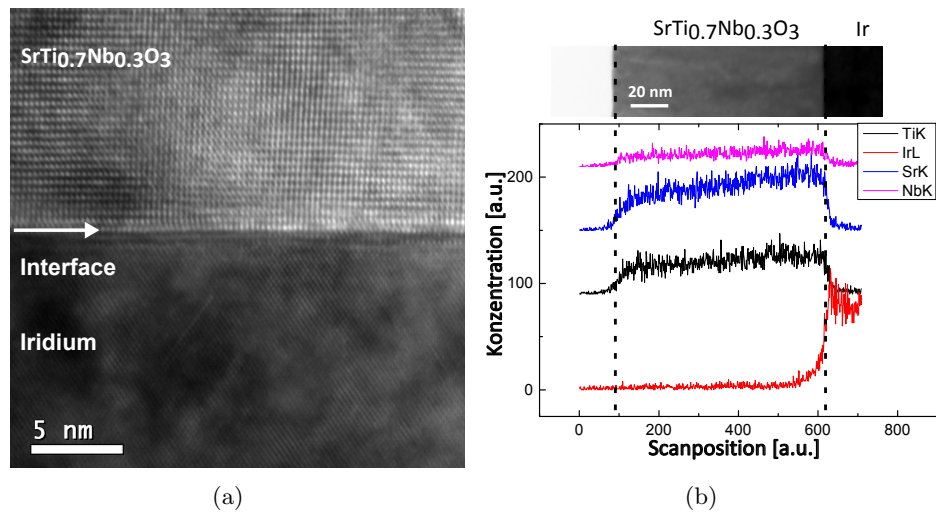


Abb. 5.15: a) HR-TEM-Aufnahme des Interfaces zwischen $\text{SrTi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ und Ir-Substratschicht. Eine EDX-Analyse der STEM-Aufnahme (b) liefert Aufschluss über die Nb-Verteilung

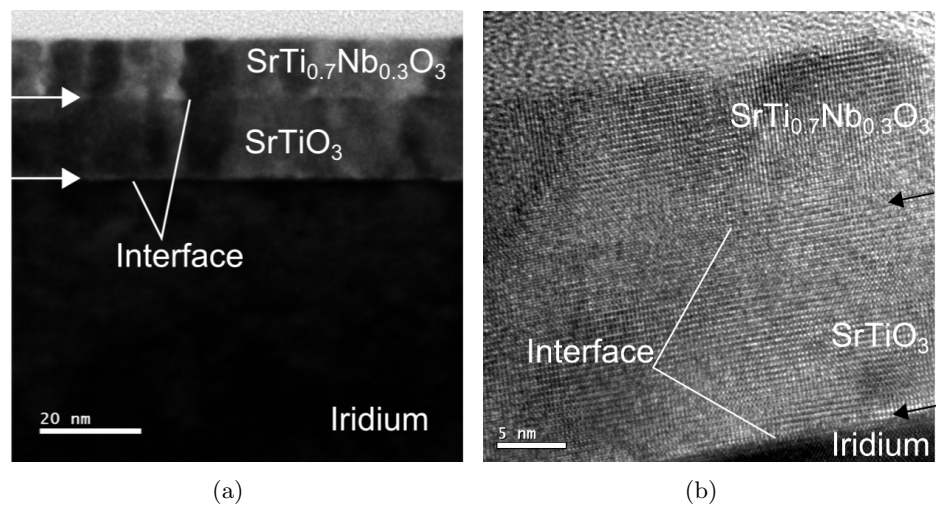


Abb. 5.16: a) TEM-Übersichtsaufnahme des Schichtsystems Ir/ SrTiO_3 / $\text{SrTi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$. b) Die HR-TEM-Aufnahme zeigt den Übergangsbereich der insgesamt 27nm dicken SrTiO_3 / $\text{SrTi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ -Schicht.

5.16a) zeigt eine niedrig aufgelöste Aufnahme, wobei ein Interface zwischen den Schichten deutlich zu sehen ist. Demgegenüber lässt die hochaufgelöste Aufnahme b) diesen Interfaceübergang nicht mehr erkennen, so dass hier von einem sehr guten Wachstum innerhalb des kompletten Schichtsystems ausgegangen werden kann.

5.1.4 Elektrische Widerstandsmessungen

Zwei-Punkt-Widerstandsmessungen an hochdotierten Strontiumtitanatschichten mit einem Keithley SCS 4200 sollen Informationen über die elektrische U-I-Charakteristik liefern. Zu diesem Zweck wurden die Proben zunächst mit Hilfe eines Argonionenätzprozesses strukturiert. Eine detaillierte Beschreibung dieses Vorgangs findet sich in Kapitel 5.3.3. Abbildung 5.17 zeigt eine HR-TEM-Aufnahme des Interfaceübergangs zwischen dem aufgewachsenen thermoelektrischen $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ -Dünnschicht und der Ir-Schicht eines Messchips. Deutlich sind die einzelnen Atomsäulen des Strontiums sowie der Kombination aus Titan/Niob und Sauerstoff als helle Kreise im Bereich des $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ -Dünnschichts zu erkennen. Eine Auswertung der Gitterabstände liefert zusätzlich zu röntgenanalytischen Messungen Belege für das epitaktische Wachstum. Sowohl in vertikaler als auch in lateraler Richtung kann eine Gitterkonstante von etwa $0.384 \pm 0.01\text{nm}$ (vertikal) bzw. $0.388 \pm 0.005\text{nm}$ (horizontal) berechnet werden. Bevor jedoch elektrische Widerstandsmessungen an einer derartigen Messkonfiguration durchgeführt werden konnten, bedurfte es zunächst der Abklärung etwaiger Beeinflussung der Leitfähigkeit der $SrTiO_3$ /Ir-Verbindung infolge der Ar-ionenstrahl-Ätzung. Zu diesem Zweck erfolgte eine 2-Punkt-Messung des elektrischen Widerstands (siehe Abbildung 5.18a/b) unmittelbar im Anschluss an die Herstellung dieser Messprobe. Direkt nach der Strukturierung lässt sich ein sehr niedriger ohmscher Widerstand feststellen. Dieses Verhalten könnte auf eine Oberfläche aus leitfähigem, sauerstoffdefizitärem Strontiumtitanat hindeuten. Jedoch kommt auch die Amorphisierung infolge des Ar-Ionen Beschusses in Frage. Zur besseren Abschätzung der Schichtdicke dieser Amorphisierung wurde eine TRIM Simulation (www.srim.org/) durchgeführt. Diese zeigt, dass für die eingestellten Werte zwei Monolagen des behandelten Substrats infolge des

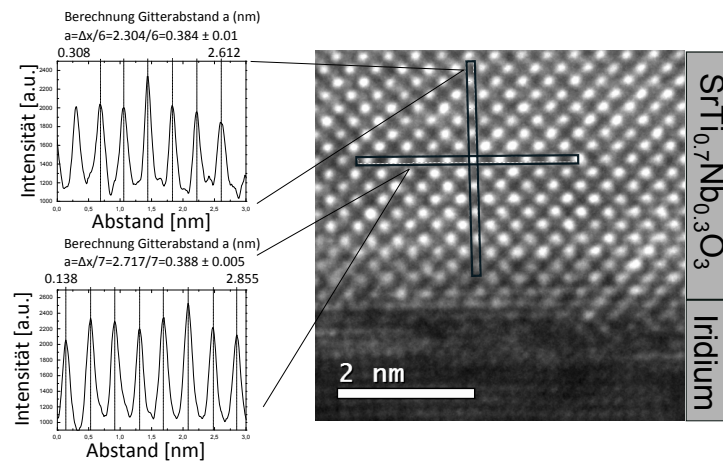


Abb. 5.17: HR-TEM-Aufnahme einer $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ -Schicht auf einem vorab strukturierten Ir/STO-Substrat. Abstandsprofile weisen die Gitterkonstante der Schicht nach.

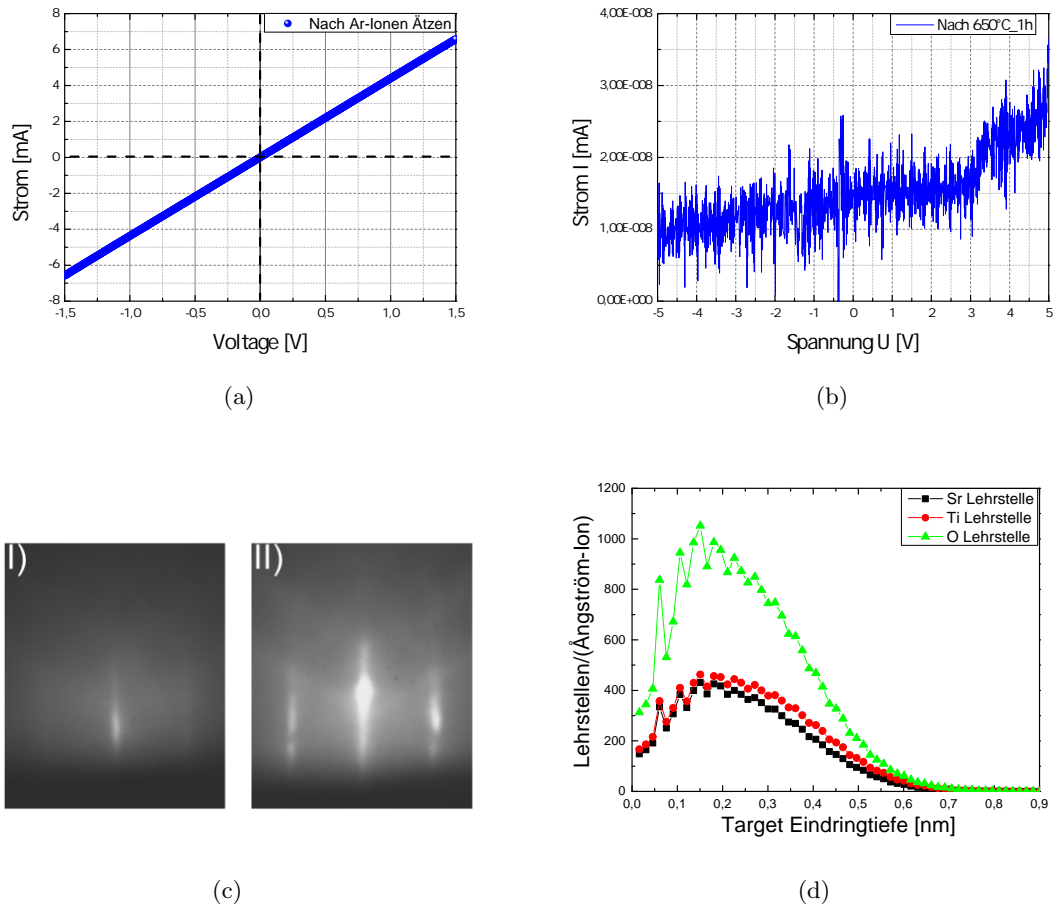


Abb. 5.18: U-I Charakteristik direkt nach dem Argonionen Ätzen (a) und nach einem weiteren Annealingprozess. Entsprechende RHEED-Beugungsbilder nach dem Ionenätzen (c I) und nach dem Annealingprozess (c II). d)SRIM-Simulation zur Abschätzung der Eindringtiefe der verursachten Lehrstellen durch den Argonionenbeschuss bei 0.6keV.

Trockenätzens beschädigt worden waren (siehe dazu Abbildung 5.18d).

Wird jedoch die Messprobe eine Stunde bei 650° unter Sauerstoffatmosphäre (0.5 mbar) ausgeheilt, lassen sich bei gleicher Messung keine Ströme (Messgrenze überschritten: $I \sim 3^{-11}$ A) detektieren. Die Abbildungen 5.18c I/II zeigen RHEED-Beugungsmuster sowohl vor als auch nach dem Annealingprozess. Vor der Sauerstoff- und Temperaturbehandlung lässt sich lediglich der spiegelnd reflektierte Beugungsreflex erkennen. Nach dem Annealingprozess jedoch ist ein ausgeprägtes Streakmuster zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass der Ausheilvorgang direkten Einfluss auf die Oberflächenmorphologie der hergestellten Messprobe hatte und die amorphe Deckschicht rekristallisiert. Anschließend wurden auf drei Exemplare der speziell an-

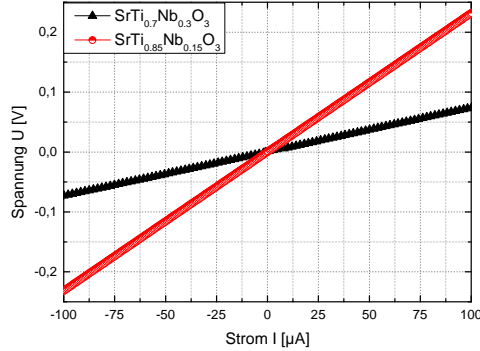


Abb. 5.19: U-I-Charakteristik zweier unterschiedlich dotierter Proben ($SrTi_{0.85}Nb_{0.15}O_3$ und $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$). Die Messung erfolgte mittels einer 2-Punkt-Messung.

gefertigten Messstrukturen Strontiumtitanatdünnschichten unterschiedlicher Dotierung aufgewachsen ($SrTiO_3$, $SrTi_{0.85}Nb_{0.15}O_3$ und $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$). Die undotierte Probe ($SrTiO_3$) zeigt, wie zu erwarten war, keine signifikante Leitfähigkeit. Die $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ -Probe weist einen spezifischen Widerstand von etwa $37 \frac{\Omega mm^2}{m}$ gegenüber der $SrTi_{0.85}Nb_{0.15}O_3$ -Probe mit etwa $115 \frac{\Omega mm^2}{m}$ auf. Dieses Ergebnis würde darauf schließen lassen, dass eine höhere Dotierung mit Niob für die Kontaktierung des thermoelektrischen Materials günstig ist. In der Literatur wurde für $SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O_3$ gegenüber $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ ein um etwa 8% besserer ZT-Wert beschrieben [57]. Jedoch ist aufgrund der vorliegenden Ergebnisse die höher-dotierte Schicht zu bevorzugen, da im Gesamtkonzept des thermoelektrischen Generators die Leitfähigkeit zwischen Metallkontaktierung und Thermoelektrikum offensichtlich eine wesentliche Rolle spielt.

5.1.5 Diskussion der Ergebnisse: Schichtwachstum von $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$

In diesem Kapitel wurde über das erfolgreich umgesetzte Wachstum homoepitaktischer $SrTiO_3$ -Schichten unter in-situ RHEED-Analyse im Temperaturbereich zwischen 650°C und 700°C berichtet. Zudem konnten RHEED-Oszillationen beim Wachstum von $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ auf atomar glatt geätzten $SrTiO_3$ -Substraten über eine Schichtdicke von 21 Monolagen beobachtet werden. XRD-Analysen bestätigen, dass es sich um eine epitaktisch gewachsene, hochdotierte $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ -Schicht handelt, da eine entsprechende Linksverschiebung des (002)-Reflexionspeaks relativ zu einkristallinen (001)- $SrTiO_3$ (siehe Abb. 5.3) mit theoretisch berechneten Werten übereinstimmt (siehe dazu auch [154]). Eine zusätzlich durchgeführte RBS-Analyse bestätigt eine Dotierung mit über 27% Niob. Mittels AFM gemessene Höhenprofile verifizieren das Stufenwachstum. Darüber hinaus konnte das erfolgreiche Wachstum alternierender Multilagensysteme mit unterschiedlichen Niobkonzentrationen durch TEM- und RHEED-

Analysen dargestellt werden. Im Rahmen weiterführender Schichtsynthesen sollte es künftig möglich sein, die thermoelektrischen Eigenschaften der Schichtsysteme aus $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ über Wachstumsmodifikationen zu steuern und im Idealfall signifikant zu verbessern. Zu diesem Zweck eignet sich beispielsweise gezieltes δ -Dotieren, um so die elektrische Leitfähigkeit σ zu steigern [40]. Gleichzeitig könnte sog. Schichtlagenengineering eingesetzt werden, um auf diese Weise mechanische Verspannungen zu induzieren, welche wiederum – gemäß Berechnungen der Gruppe um Amin [60] – den Seebeck-Koeffizient α durch Änderung der Zustandsdichte und damit der effektiven Masse deutlich erhöhen und damit zur Optimierung des thermoelektrischen Materials beitragen.

Im Hinblick auf die Entwicklung eines Oxid-Dünnschicht-Thermogenerators bedeuten diese Ergebnisse einen wesentlichen Fortschritt. Es wurde zusätzlich bewiesen, dass das Wachstum von hoch-dotiertem $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ auf Ir/YSZ/Si-Substraten erfolgreich umgesetzt werden kann (siehe Abb. 5.13 und Abb. 5.14). Die charakteristischen Röntgenreflexe für $SrTiO_3$ konnten auch hier in einem 2θ -Scan eindeutig identifiziert werden. Ergebnisse weiterführender Röntgenanalysen und deren Vergleich mit Werten, die bereits durch andere Forschungsgruppen publiziert [156] worden sind, bestätigen das Wachstum epitaktischer Schichten.

Zusätzliche TEM-Aufnahmen in Hochauflösung zeigen zum allerersten Mal den epitaktischen Übergang am Interface zwischen Ir und $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$. Des Weiteren konnte durch eine Abstandsanalyse der Atome die Gitterkonstante von Strontiumtitanat direkt über der Ir-Schicht nachgewiesen werden. Eine STEM-Analyse (siehe Abbildung 5.15) lässt darüber hinaus keine Rückschlüsse auf Interdiffusion zu. Ein erstes Zweischichtsystem aus $SrTiO_3/SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ belegt die Möglichkeit, dielektrische Zwischenschichten zu integrieren und verspricht somit designtechnische Freiheiten bei der Herstellung zukünftiger Thermogeneratoren auf Oxidbasis.

Es konnten außerdem zum allerersten Mal (soweit bekannt) RHEED-Oszillationen beim Wachstum von $SrTiO_3$ -Filmen auf Metallschichten – hier Ir/YSZ/Si-Substraten – beobachtet werden. Erste Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften der $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ -Schichten zeigen, dass höhere Dotierungen im Hinblick auf die Minimierung elektrischer Verluste vorzuziehen sind. Die linearen I-V-Kurven belegen weiterhin für TEGs unabdingbare ohmsche Kontaktierung. In der Literatur finden sich jedoch Messungen, die die höchsten ZT-Werte bei $SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O_3$ beschreiben und für höhere Dotierungen eine leicht abfallende Tendenz ($SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O_3$ $ZT = 0.37$ zu $SrTi_{0.6}Nb_{0.4}O_3$ $ZT \approx 0.35$) zeigen [57]. Neben der Wahl höherer Dotierung besteht eine andere Möglichkeit zur Reduzierung elektrischer Verluste darin, Multilagenwachstum gezielt dahingehend auszunutzen, dass eine niedrig-ohmige und somit verlustarme elektrische Kontaktierung erreicht wird. Es ist denkbar, dass einige Lagen $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ mit einer sehr hohen Nb-Konzentration am Interface zwischen Schicht und Metall den gewünschten Erfolg bringen. Ein anschließendes Wachstum von $SrTi_{0.8}Nb_{0.2}O_3$ könnte indes den Seebeck-

Koeffizienten anheben. Zukünftige Untersuchungen auf diesem Gebiet sollten einen optimierten Wert hinsichtlich thermoelektrischer Performance sowie elektrischer Verlustminimierung zum Ziel haben.

5.2 Schichtwachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf kubischem YSZ/Si

Aufgrund der Tatsache, dass thermoelektrische Generatoren in die Siliziumtechnologie integriert werden sollen, um Chipbauteile noch effizienter gestalten zu können, ist das Wachstum thermoelektrischer Materialien auf technologisch relevanten Substraten sehr erstrebenswert. Des weiteren können etablierte Verfahren aus der Siliziumtechnologie eingesetzt werden, um spezielle Strukturen – wie beispielsweise freitragende Schichten – herzustellen, welche wiederum die thermoelektrischen Eigenschaften im Sinne eines erhöhten ZT-Wertes beeinflussen können. Im folgenden Kapitel wird das epitaktische Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf Silizium-Substraten mit einer elektronisch isolierenden und hochtemperaturstabilen YSZ-Puffer-Schicht beschrieben. Für die PLD der auf kubischem YSZ/Si gewachsenen Dünnschichten kam ausschließlich die in Kapitel 3.3 beschriebene Vakuumkammer zum Einsatz.

5.2.1 Optimierung der Prozessparameter

Da für das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf kubischem YSZ/Si eine neue, speziell angefertigte Kammer mit entsprechenden Targets und einem eigens gefertigten Probenhalter zur Verfügung stand, mussten sämtliche Prozessparameter durch entsprechende Wachstumsserien evaluiert werden. Wie Abbildung 5.20 zeigt, muss eine empirisch ermittelte Temperatur von 650 - 750°C bei einem optimalen Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} von 0.6 mbar vorherrschen, um bestmögliche Wachstumsverhältnisse zu erhalten. Prinzipiell kann die c-Achsen-orientierte Phase von $Ca_3Co_4O_9$ auf kubischem YSZ/Si in einem Temperaturbereich zwischen 650°C und 730°C nachgewiesen werden. Die Strukturanalysen mittels XRD bestätigen des Weiteren Temperaturen zwischen 715°C und 730°C als bevorzugte Wachstumstemperaturen. Ein vergrößerter Ausschnitt des (004)-Reflexes in Abbildung 5.21a) verdeutlicht diesen Trend exemplarisch. Der theoretische Wert dieses Reflexes liegt mit $K_{\alpha 1}(004) = 33.4^\circ$ nur etwa 0.14° links neben dem gemessenen Wert. Für den Gitterparameter c ergibt sich demnach ein Wert von 1.08nm. Die drei intensivsten Reflexe in Abbildung 5.21a) liefern die bei einem Sauerstoffdruck p_{O_2} von 0.6 mbar und Wachstumstemperaturen über 715°C hergestellten Proben. Auch eine Auswertung der Rockingkurven dieser Messserie (siehe dazu Abb.5.21b) und Tabelle 5.2) bestätigt die oben genannten Prozessparameter. Für die Halbwertsbreite können Werte im Bereich zwischen 1.29° und 1.77° gemessen werden. Es fällt auf, dass diese Werte deutlich höher liegen als vergleichbare Ergebnisse der auf tetragonalem YSZ gewachsenen Schichten (siehe dazu Kapitel 5.5). Halbwertsbreiten unterhalb von FWHM= 1.4° werden ausschließlich von Proben erreicht, die unter optimierten Prozessbedingungen, d.h. einer Wachstumstemperatur über 715°C und 0.6 mbar Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} hergestellt wurden. Probe 34 sticht durch seine Schichtdicke (400nm) heraus und belegt damit, dass die Mosaizität nicht von der Schichtdicke beeinflusst

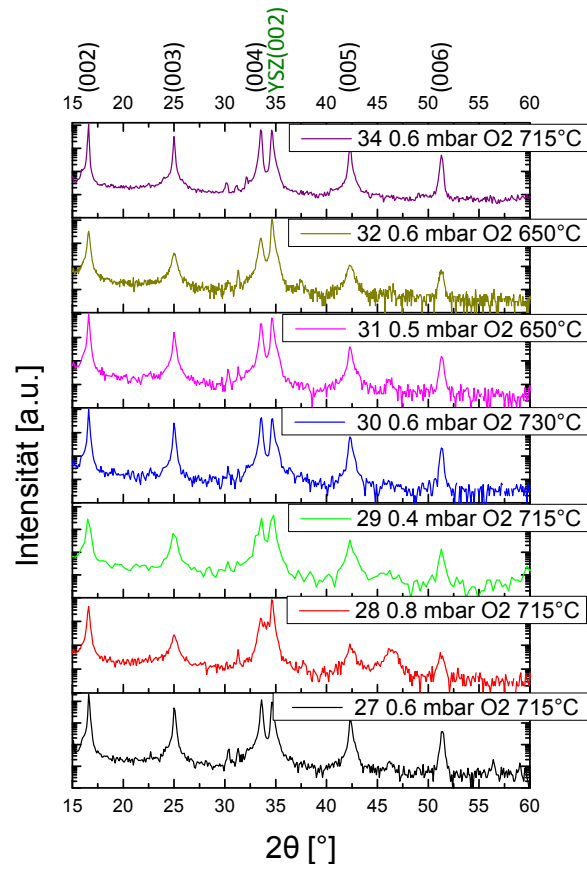


Abb. 5.20: $\theta 2\theta$ -Scans unter verschiedenen Prozessbedingungen hergestellter Proben.

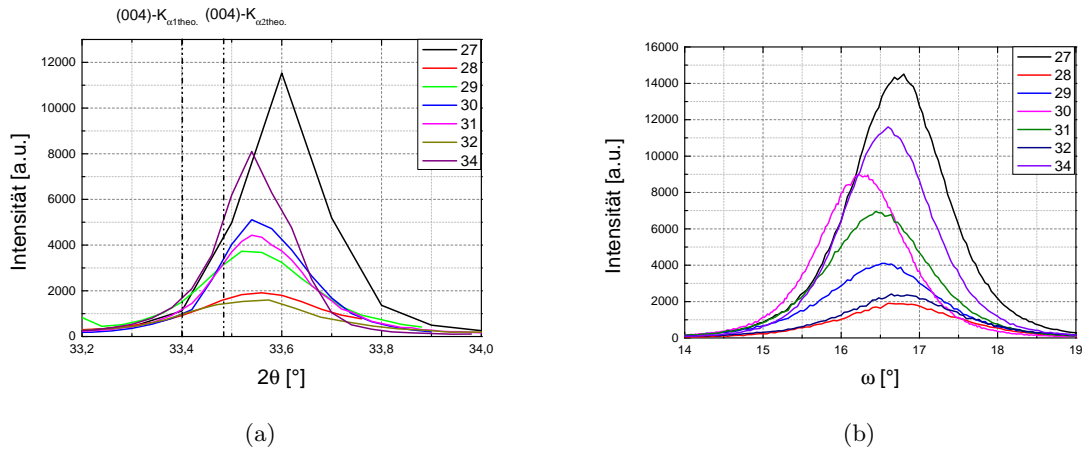


Abb. 5.21: a) Genauere Auflösung des (004)-Reflexes. b) dazugehörige Rockingkurven

wird. Im Allgemeinen kann ein Zusammenhang zwischen Höhe der Prozesstemperatur und signifikanter Abnahme der Halbwertsbreite beobachtet werden. Schichten, die bei niedrigeren Temperaturen von 650°C hergestellt wurden (31, 32) zeigen hingegen mit Werten von 1.51° bzw. 1.69° deutlich größere Mosaizität. Auch Druckverhältnisse außerhalb des Idealbereichs, d.h. oberhalb/unterhalb von 0.6 mbar, führen zu einer Verschlechterung der Mosaizität, wie die Proben 28 (0.8 mbar) und 29 (0.4 mbar) belegen.

Probe	30	34	27	31	29	32	28
Prozess- para- meter	0.6 mbar O_2 730°C	0.6 mbar O_2 715°C	0.6 mbar O_2 715°C	0.5 mbar O_2 650°C	0.4 mbar O_2 715°C	0.6 mbar O_2 650°C	0.8 mbar O_2 715°C
FWHM	1.285°	1.336°	1.399°	1.508°	1.636°	1.691°	1.772°

Tab. 5.2: Halbwertsbreiten (FWHM) und Prozessparameter der Proben 27 bis 34 anhand von Pseudo-voigt Fits

5.2.2 Epitaxieanalyse mittels REM, RBS, XRD, AFM und TEM

Die Proben 28, 29, 31, 32 und 34 wurden mit Hilfe des in Kapitel 4.6 vorgestellten REMs untersucht. Wie die dabei entstandenen Aufnahmen verdeutlichen, lässt ausschließlich Probe 34 eine geschlossene Schicht erkennen (Abbildung 5.22 e) und f)). Alle anderen Proben setzen sich aus Schichten mit einer hohen Ausscheidungsichte unterschiedlicher Ausprägung zusammen. Diese Ausscheidungen wurden von Jood et al. durch Stranski-Krastanov-Wachstum erklärt [83]. Initiales zweidimensionales Wachstum wird von Inselwachstum abgelöst. Folglich ist davon auszugehen, dass die zum Zeitpunkt der Ablation vorherrschenden Wachstumsbedingungen die Morphologie der Dünnschichtoxide entscheidend beeinflussen. Für ein zweidimensionales Wachstum über den Step-flow-Growth-Modus wäre die Höhe der Wachstumstemperatur als kritisch anzusehen. Eine Vergrößerung von Probe 34 (Abbildung 5.22e) zeigt in (Abbildung 5.22f) ebenfalls ein Herauswachsen von Ausscheidungen aus der geschlossenen Schicht. Jedoch ist die Ausscheidungsichte sehr viel geringer. Bestmögliche Prozessparameter und die dadurch begünstigten geschlossenen Schichten wirken sich insofern günstig auf die elektrischen Eigenschaften aus, da die Ladungsträger weniger Grenzflächen zu überwinden haben. Die Schichtstöchiometrie der Proben 28 bis 32 dieser Serie wurde mittels Rutherford Backscattering Spektroskopie untersucht. Im Rahmen dieser Untersuchung sollte das theoretische Verhältnis von Calcium zu Cobalt von $Ca/Co = 3/4 = 0.75$ durch eine Messung bei 3.6 MeV und He^{2+} -Ionen bestätigt werden. Zudem müssen etwaige Fremdelemente, die durch kontaminierte Targets auf die Substratoberfläche gelangen können, ausgeschlossen werden. Die Simulation mittels XRump zielte in erster Linie auf das Anfitten der Ca- und Co-Peaks, sowie der Y- und Zr-Peaks ab. Unter

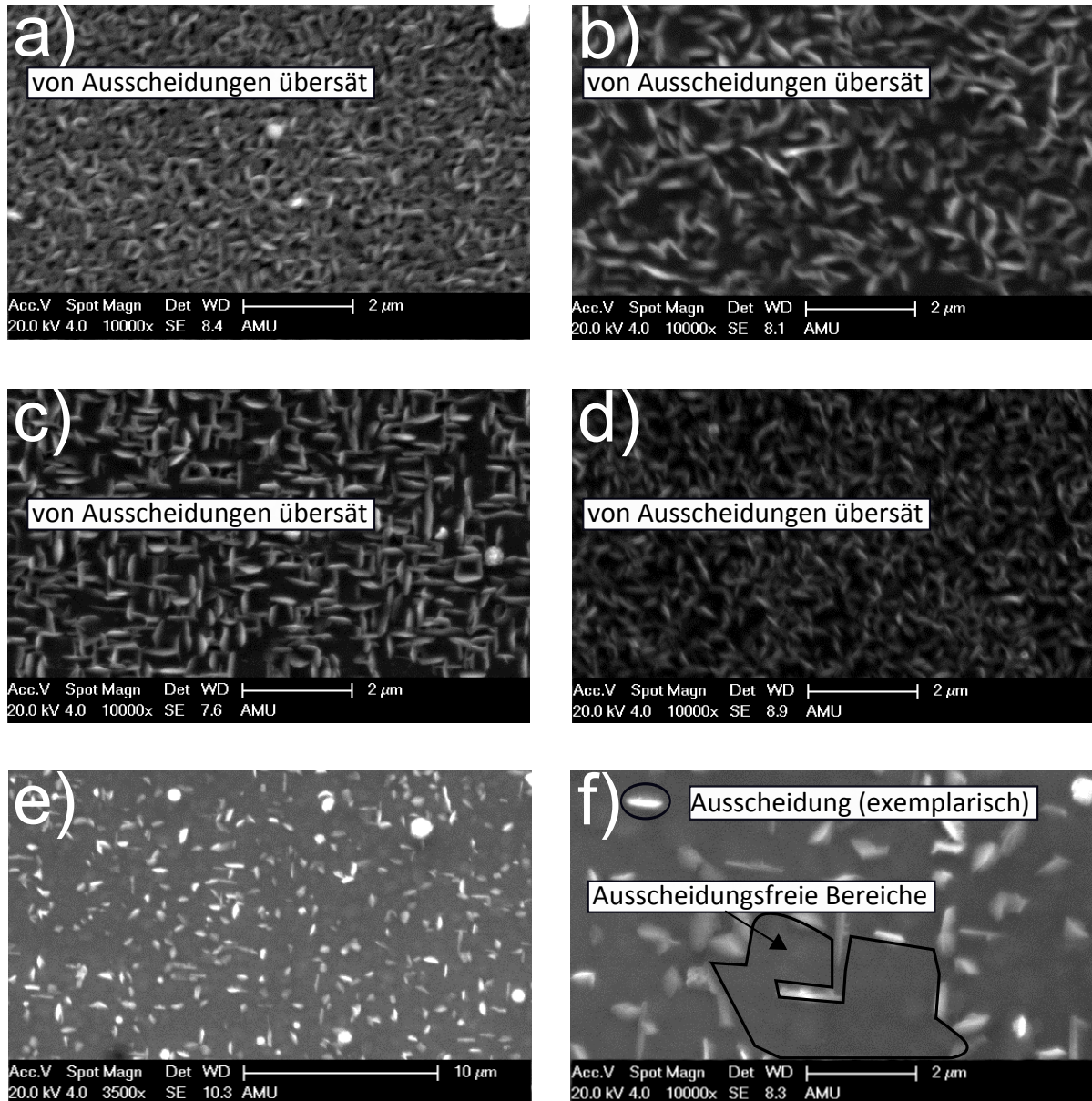


Abb. 5.22: REM-Aufnahmen der Probenserie 28-34. a:28, b:29, c: 31, d:32, e:34, f:34. Zu erkennen sind bei a-d von Ausscheidungen übersäte Bereiche. Bei e) und f) sind jedoch Bereiche dabei, die keine Ausscheidungen zeigen.

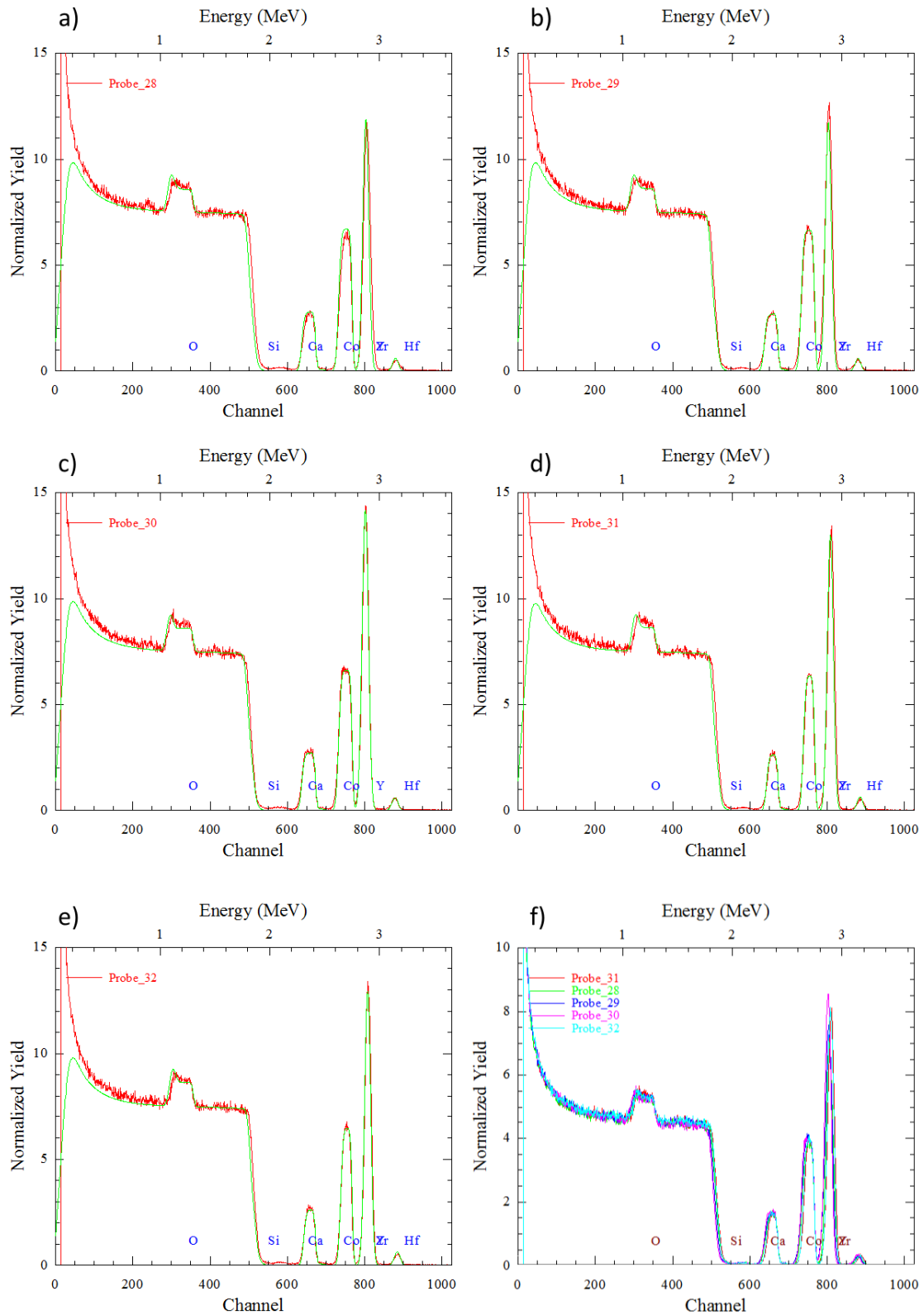


Abb. 5.23: Verschiedene Einzelmessungen der Probenserie 28-32 bei 3.6MeV He-Energie. Der grüne Verlauf zeigt die Simulation mittels XRump unter Berücksichtigung von Sauerstoffresonanzen. Ergänzend sind zur Verdeutlichung der stöchiometrischen Ähnlichkeit der Schichten in f) alle Graphen übereinander dargestellt.

Verwendung der XRump-Software (<http://www.genplot.com/>) konnten alle Messgraphen gefittet werden, was sich unter anderem durch den Fit der Sauerstoffresonanz darstellt. Es zeigt sich zusätzlich ein Hf-Peak, der durch die Targetausgangsstoffe des YSZ zu erklären ist. Dieses Element Hf ist ein natürliches Begleitelement des Zr und kann aufgrund seiner sehr ähnlichen chemischen Eigenschaften nur durch äußerst aufwendige Verfahren vom Zr getrennt werden [157]. Sämtliche Proben wiesen im Hinblick auf das Ca/Co Verhältnis ein Cobaltdefizit auf (siehe Tab. 5.3). Hier konnte keinerlei Zusammenhang mit den jeweiligen Wachstumsbedingungen festgestellt werden. Aus der Simulation können des Weiteren die Schichtdicken ermittelt werden. Für die Proben 28-30 ergeben sich Werte von etwa 190nm sowie 170nm für die Proben 31 und 32. Dadurch konnten die im Profilometer ermittelten Werte von 180nm mit einer Toleranz von $\pm 10\text{nm}$ bestätigt werden.

Probe	28	29	30	31	32
Ca/Co	0.78	0.76	0.77	0.78	0.76
Schichtdicke	190nm	190nm	190nm	170nm	170nm

Tab. 5.3: Calcium-zu-Cobalt-Verhältnis $\frac{Ca}{Co} = \frac{3}{4} = 0.75$ und Schichtdicke ermittelt aus RBS-Messungen und XRump-Simulationen

Zur weiteren Analyse der Schichtstruktur wurden texturempfindliche Messungen an Proben vorgenommen, die bei optimalen Wachstumsparametern von $T = 715^\circ\text{C}$ und $p_{O_2} = 0.6$ mbar hergestellt wurden. Die Kristallorientierung zwischen Schicht und Substrat soll ein Φ -Scan (siehe Abbildung 5.24) aufklären. Zu diesem Zweck wurde der (111)-Reflex der $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht ausgewählt. Zur Detektion des (111)-Reflexes müssen am XRD die Werte $2\theta = 29.05^\circ$ und $\chi = 67.84^\circ$ eingestellt sein. Durch nicht auszuschließende Verkippungsfehler beim Einbau der Probe mussten diese Werte jedoch anschließend nachjustiert werden und lagen hier bei $2\theta = 29.00^\circ$ und $\chi = 66.73^\circ$. Auch das YSZ-Substrat wurde auf gleiche Weise analysiert. Während einer automatischen Drehung der Φ -Achse der Probe in 1° -Schritten wurden die Röntgensignale aufgezeichnet. Die dafür erforderlichen Werte entsprachen $2\theta = 30.15^\circ$ und $\chi = 54.0^\circ$. Dabei zeigten lediglich die bei $T = 715^\circ\text{C}$ bzw. $T = 730^\circ\text{C}$ und $p_{O_2} = 0.6$ mbar aufgewachsenen Proben eine azimuthale Epitaxie. Alle anderen Proben der Serie 28-34, die ergänzend untersucht wurden, zeigten keine in-plane Epitaxie. Die Epitaxie zeigt sich durch das Erscheinen von zwölf Beugungsreflexpaare mit einem Abstand von etwa 30° zueinander im Φ -Scan. Abbildung 5.24 zeigt dabei exemplarisch das Ergebnis der azimuthalen Messung für Probe 34 aus der vorher beschriebenen Messserie. Gemäß einer Simulation von Thomas Kraus (erstellt im Rahmen seiner Diplomarbeit) mittels CaRIne Version 3.1 und den Zellparametern für $Ca_3Co_4O_9$ aus ICSD 55458 unterscheiden sich die Reflexe (111) und (-1-1-1) von

den Reflexen(1-11) bzw.(-11-1) um einen Winkel von $\phi = 93.28^\circ$. Dieses Maß liefert auch eine Erklärung für den Abstand der Paare zueinander, der im Bereich zwischen 3° bis 4° liegt. Vier der $Ca_3Co_4O_9$ -Reflexpaare erscheinen an derselben Position wie die YSZ-Reflexe. Diese sind von ihrer Intensität jedoch sehr viel stärker und wurden deshalb ab einem Wert von etwa 100 abgeschnitten. Die Schicht wächst somit orientiert zum Substrat auf. Zusätzlich wurde im Rahmen der Texturanalyse an einer weiteren Probe ($p_{O_2} = 0.6$ mbar, $T = 715^\circ\text{C}$) eine Polfigurmessung durchgeführt. Die Polfigur (siehe Abbildung 5.25) bestätigt, wie bereits die Ergebnisse des Φ -Scans, das in-plane orientierte Wachstum. Zur Messung der Polfigur wurden erneut die jeweiligen (111)-Reflexe mit $2\theta = 30.17^\circ$ für YSZ und $2\theta = 29.08^\circ$ für $Ca_3Co_4O_9$ eingestellt. Gleichzeitig wurde der χ -Winkel zwischen 0 - 80° und der Φ -Winkel von 0 - 360° in 1° -Schritten variiert. Eine Messung der YSZ-Pufferschicht zeigt – wie aufgrund ihrer kubischen Einheitszelle zu erwarten ist – ebenfalls vier Beugungsreflexe mit einem Winkel von 90° zueinander. Aufgrund der Tatsache, dass lediglich vier Reflexe im gesamten Winkelbereich erscheinen, kann eine Fremdphase ausgeschlossen werden. In der Polfigur von $Ca_3Co_4O_9$ erscheinen bei $\chi = 54.7^\circ$ zusätzlich vier Reflexe. Diese sind durch die 2θ -Nähe des (111)-Reflexes des Si-Substrats zu erklären. Bei einem Wert von ca. $\chi = 68^\circ$ erscheinen außer den zwölf Reflexpaaren, die eine epitaktische Ausrichtung an das Substrat nachweisen, keine weiteren Beugungsreflexe, die auf evtl. zusätzliche Orientierungen hinweisen könnten. Daher kann von einer perfekten epitaktischen in-plane Ausrichtung des $Ca_3Co_4O_9$ auf der YSZ-Schicht ausgegangen werden.

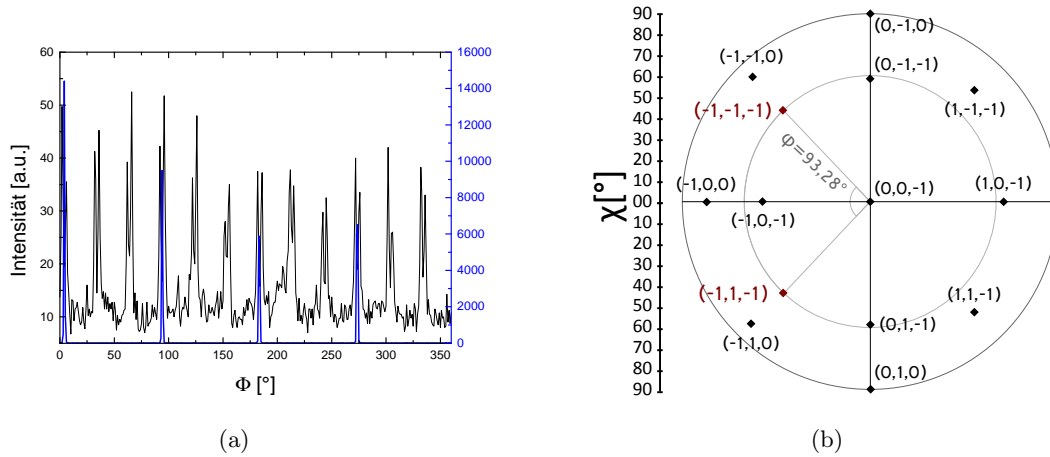


Abb. 5.24: a) Azimuthaler Scan des (111)-Reflexes der $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht bei $2\theta = 29.00^\circ$ und $\chi = 66.73^\circ$ und der YSZ-Schicht bei $2\theta = 30.15^\circ$ und $\chi = 54.00^\circ$ der Probe 34. Aus dem Messgraphen geht sowohl das Ergebnis der Φ -Scan-Messung am YSZ-Substrat (blau) als auch am $Ca_3Co_4O_9$ (schwarz) hervor. b) Polfigursimulation mittels CaRIne Version 3.1 mit Zellparametern aus ICSD 55458, aus [158]

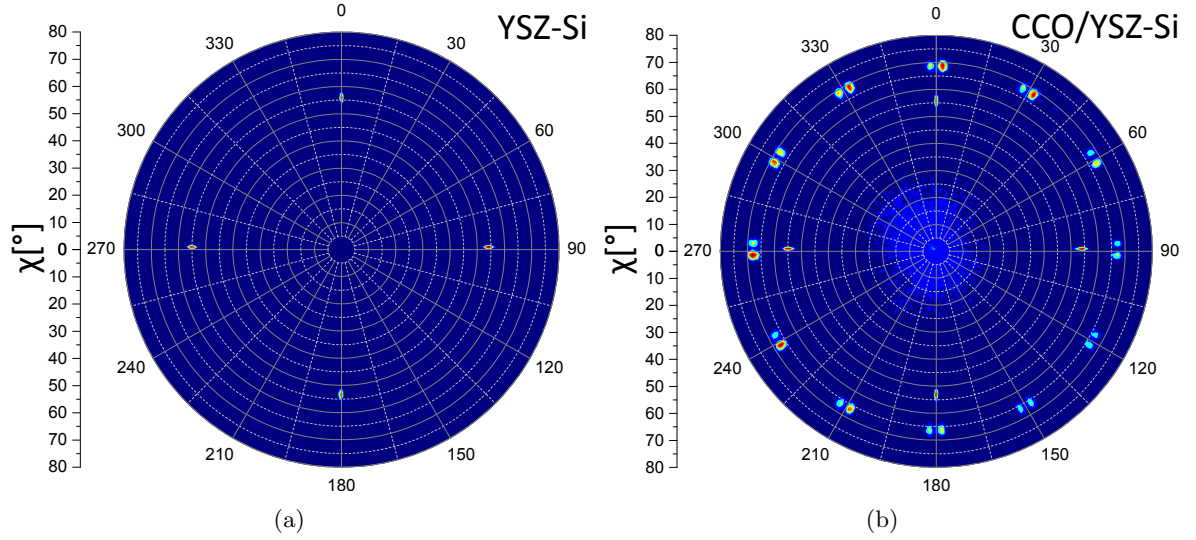


Abb. 5.25: a) Polfigur des (111)-Reflexes der kubischen YSZ-Schicht mit $2\theta = 30.17^\circ$. b) Polfigur des (111)-Reflexes der $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht bei $2\theta = 29.08^\circ$. Zusätzlich erscheinen die Reflexe des Si-(100)-Substrats.

Über eine Untersuchung der Schichtoberfläche mit dem AFM im non-contact-mode können ebenfalls 30° zueinander verdrehte Bereiche abgebildet werden. Zu diesem Zweck wird eine AFM Aufnahme der Schichttopographie mit Linienmarkierungen versehen – die Kanten der $Ca_3Co_4O_9$ -Lagen werden dabei mit Linien verlängert – und einer zweiten, identischen Aufnahme ohne Markierungen gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass das Maß der Winkel stets ein ganzzahliges Vielfaches von 30° beträgt. Ferner kann der AFM-Aufnahme eine Information über die Rauheit der analysierten Probe entnommen werden. Diese beträgt etwa $RMS \approx 0.5\text{nm}$. Abbildung 5.27 zeigt zusätzlich eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der gleichen Probe, die mit einem SE-Detektor bei etwa 20000-facher Vergrößerung aufgenommen wurde. Es zeigen sich auch hier verschiedene Bereiche mit Ausscheidungen wie sie schon in Abb.5.22. Diese entstehen vermutlich infolge unerwünschter Dropletmission während des Ablationsprozesses oder durch Stranski-Krastanov-Wachstum. Für eine weiterführende strukturelle Untersuchung wurde die eben vorgestellte Probe sowohl für cross-section als auch plan-view TEM-Aufnahmen präpariert. Die cross-section Analyse der Probe (Abbildung 5.28 a) zeigt eine Übersichtsaufnahme mit niedriger Auflösung. Es ist ferner anzunehmen, dass die zueinander verdrehten Körner der Probe, die im azimuthalen Scan der XRD-Analyse 12 Beugungsreflexe zeigten, auch in der TEM-Aufnahme nachgewiesen werden können. Deutlich zu erkennen sind helle und dunkle Bereiche, die über die gesamte Probe verteilt sind. Ausgehend von der Tatsache, dass mittels XRD und AFM zueinander in-plane um die (00l)-Achse verdrehte Körner

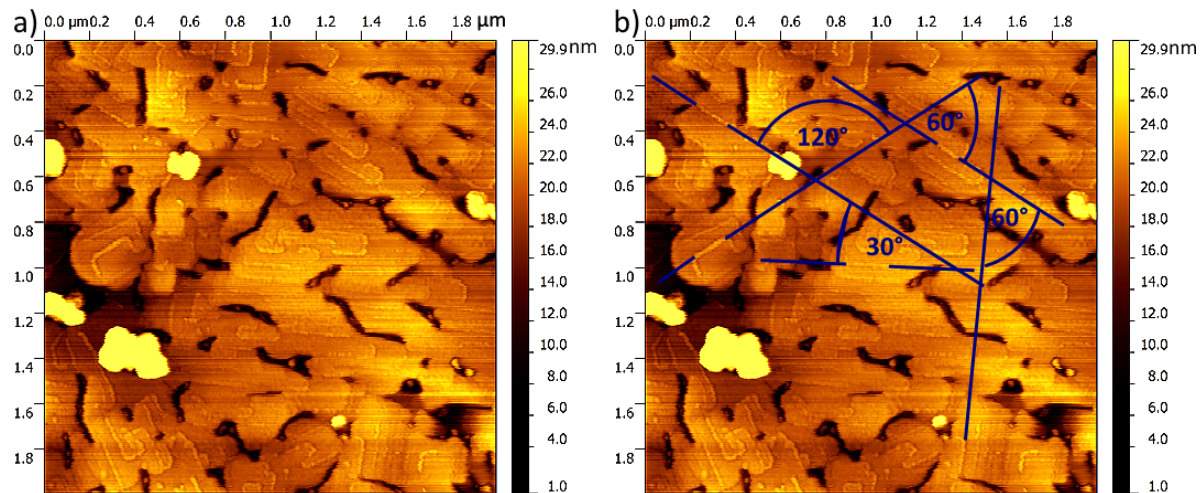


Abb. 5.26: a) AFM-Aufnahme ohne Linien. b) Linien entlang der Inseln/Kanten verdeutlichen die 30° Orientierung von $Ca_3Co_4O_9$ -Bereichen zueinander.

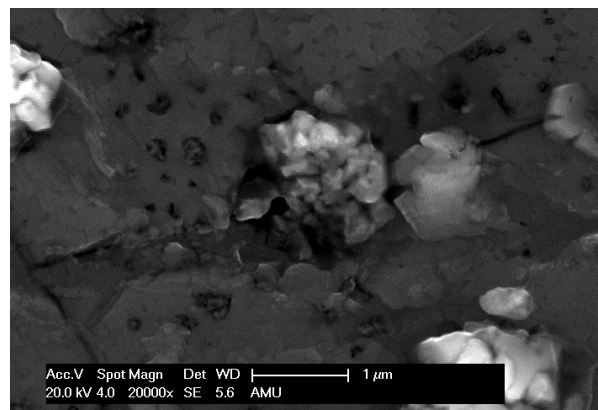


Abb. 5.27: Diese REM-Aufnahme zeigt eine $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht, gewachsen auf kubischem YSZ. Auch hier sind Ausscheidungen zu erkennen. Aufgrund der fehlenden Kantenschärfe sind jedoch 30°-Beziehungen wie in Abb. 5.26 nicht zu erkennen.

nachgewiesen wurden, ist davon auszugehen, dass diese Kontraste Verdrehungen darstellen. Ein Modell für dieses Wachstum folgt in Kapitel 5.2.3. Diese Rotationen können demnach sowohl vom Substrat als auch von der Schicht selbst ausgehen.

Ein exemplarischer Ausschnitt eines besonders kontrastreichen Bereichs findet sich im rechten Teil der Abbildung in hochauflösender Darstellung (siehe Abbildung 5.28b)). Das Inset zeigt das Intensitätsprofil der blau markierten Fläche entlang der c-Achse. Der Wechsel zwischen hellen und dunklen Bereichen kann außerdem anhand von Intensitätsveränderungen im Profil identifiziert werden. Die Gitterkonstante des hellen Bereichs ist mit $1.04 \pm 0.01\text{nm}$ nur unwesentlich größer (0.02nm) als die Gitterkonstante des dunklen Bereichs ($1.02 \pm 0.01\text{nm}$) und ist

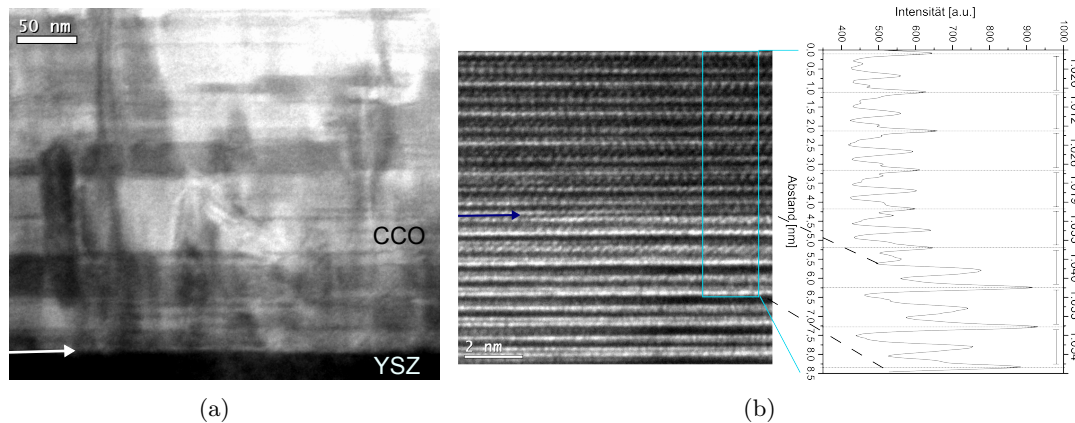


Abb. 5.28: a) Niedrig aufgelöste cross-section-TEM-Übersichtsaufnahme. Zu sehen sind das YSZ-Substrat sowie die $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Schicht. Deutlich erkennbar sind Bereiche unterschiedlicher Helligkeit. Diese werden durch zueinander verdrehte Bereiche hervorgerufen. b) Das rechte Bild zeigt exemplarisch eine hochauflösende Darstellung eines dieser Bereiche. Der dunkelblaue Pfeil zeigt ein Interface zwischen zwei unterschiedlichen Körnern. Im hellblau markierte Bereich wird zudem der c-Achsenabstand untersucht und im Plot daneben graphisch dargestellt.

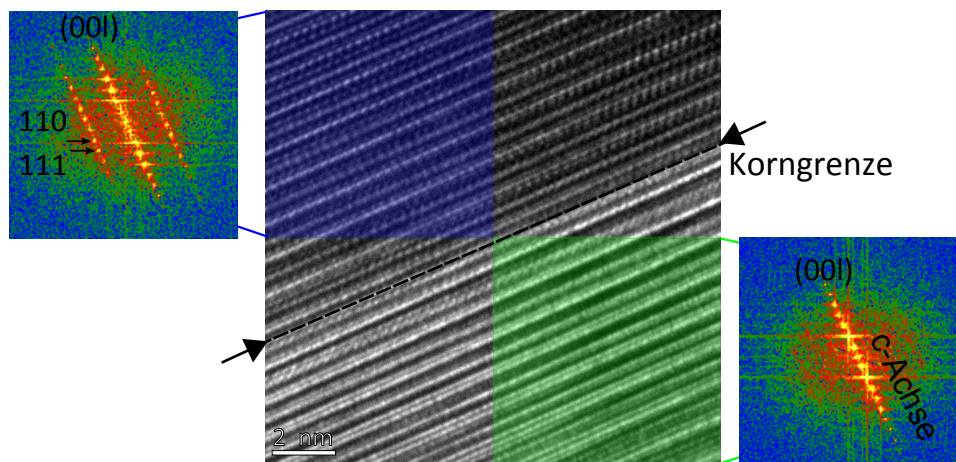


Abb. 5.29: Weitere HR-TEM Aufnahme eines Hell-Dunkel-Bereichs. Zusätzlich ist jeweils eine berechnete FFT-Abbildung des farblich markierten Bereichs dargestellt

innerhalb der Fehlertoleranz gleich. Dennoch befinden sich beide Werte nahe am theoretischen Wert von 1.08 nm.

Für eine weitere HR-TEM-Aufnahme wurden die Domänen mit unterschiedlichem Kontrast mittels Fouriertransformation (FFT) ausgewertet (siehe Abbildung 5.29). Dabei wird ein klarer Unterschied in der Darstellung der FFT-Berechnung deutlich. Für die hellere Domäne zeigen sich Beugungspunkte, die sich ausschließlich (001)-Netzebenen zuordnen lassen. Aufgrund

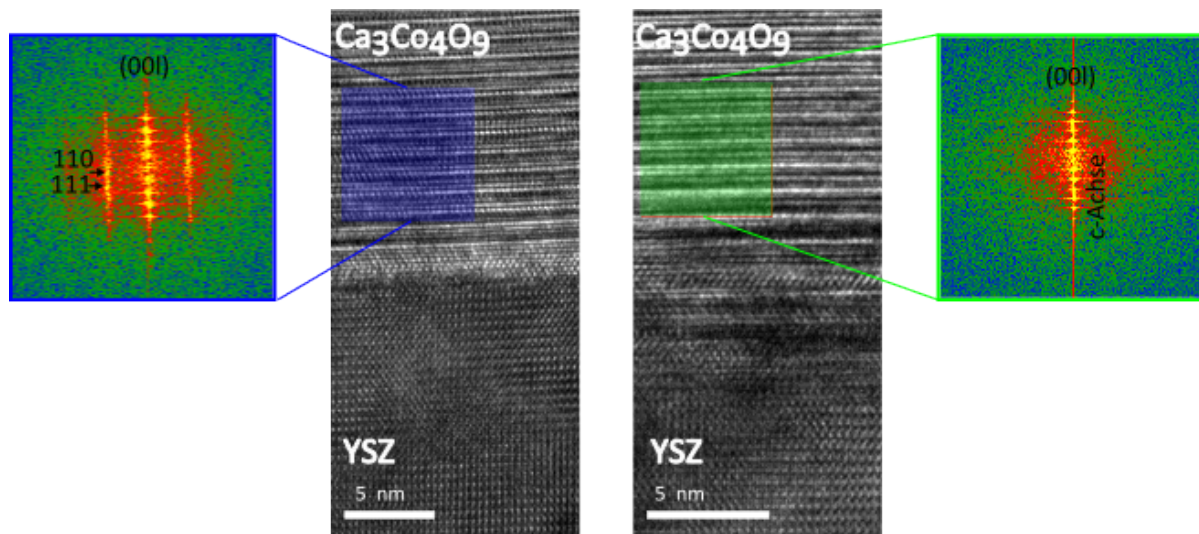


Abb. 5.30: HR-TEM-Aufnahmen zweier verschiedener Bereiche am Interface zwischen $Ca_3Co_4O_9$ und YSZ. Zusätzlich ist je eine FFT-Abbildung des farblich markierten Bereichs dargestellt.

fehlender Informationen über andere signifikante Netzebenen lässt sich nicht ableiten, entlang welcher Zonenachse diese Domäne betrachtet wird. Der dunklere Bereich zeigt jedoch auch andere Netzebenen. Durch Auswertung der Abstände mittels Gatan DigitalMicrograph ließen sich die (111) und (110)-Netzebene indizieren. Vergleiche mit der Literatur zeigen, dass diese dunklere Domäne entlang der $[1,-1,0]$ -Zonenachse orientiert sein muss [159]. Daraus kann gefolgert werden, dass die beiden Domänen unterschiedliche Orientierungen zueinander aufweisen. Es wurde zudem untersucht, ob ein solches Orientierungsverhalten auch am Interface zwischen kubischem YSZ und $Ca_3Co_4O_9$ zu beobachten ist. Zu diesem Zweck wurden zwei Bereiche gesucht, an denen ein möglichst direktes Aufwachsen der thermoelektrischen Oxidschicht auf YSZ gewährleistet ist. Etwaige Zwischenschichten, wie sie in allen analysierten Proben den Übergang von tetragonalem YSZ zu $Ca_3Co_4O_9$ (siehe dazu Kapitel 5.5) kennzeichnen, sind hier nicht zu erkennen. An dieser Stelle muss jedoch angemerkt werden, dass die Probe nicht über den gesamten Bereich frei von Zwischenschichten ist, auch wenn innerhalb einer TEM-Probe auf kubischem YSZ die Häufigkeit dieser Bereiche gegenüber dem Wachstum auf tetragonalem YSZ reduziert ist. Die nebeneinander dargestellten HR-TEM Aufnahmen (Abbildung 5.30) zeigen in den FFT-Berechnungen ebenfalls eine sehr ähnliche Charakteristik wie zuvor beschrieben. Es gibt demnach auch am Interface Domänen, die sich im FFT ausschließlich (00l)-Netzebenen zuordnen lassen und Domänen, welche wie in Abbildung 5.29 zusätzliche Netzebenen zeigen. Dieses Verhalten deutet sehr stark auf Wachstumsbereiche unterschiedlicher Orientierung hin, die substratabhängig erscheinen. Die Betrachtung einer plan-view Aufnahme der gleichen Probe soll weiteren Aufschluss über die Orientierung der untersuchten Schicht geben.

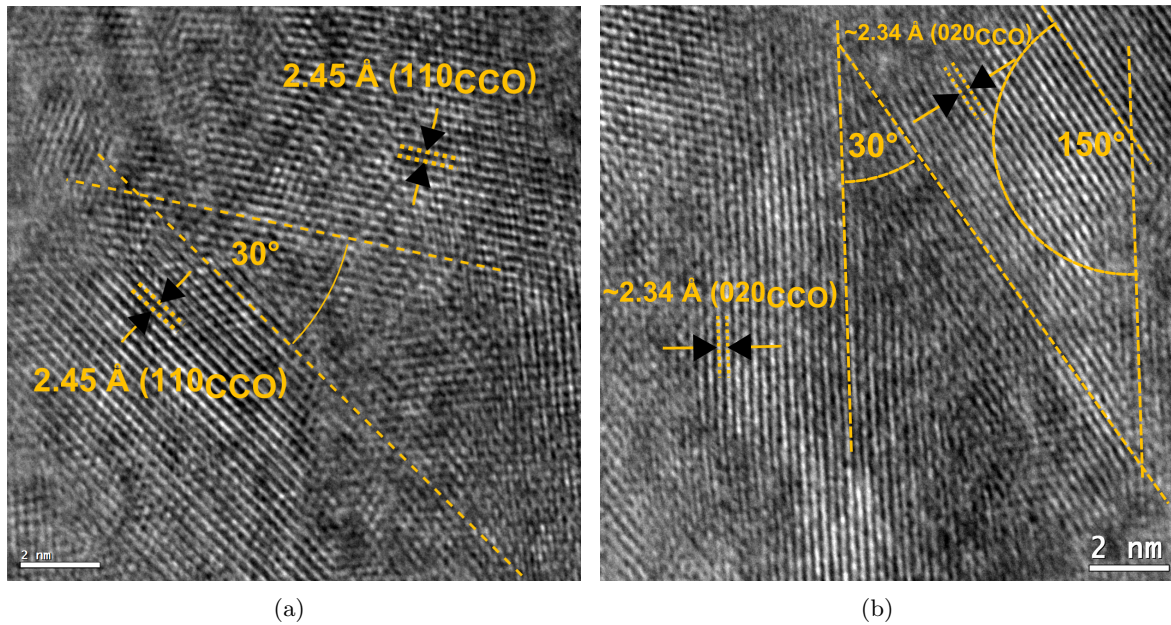


Abb. 5.31: HR-TEM-Aufsichtsaufnahmen. a) Bereich mit Abständen entlang der (110)-Richtung, die mit Pfeilen markiert wurden. b) Abstände entlang der (020)-Richtung. Entlang der gelben Strichmarkierungen sind 30° Winkel aufgespannt.

In Abbildung 5.31 sind zwei Bereiche der Probe dargestellt. Hierbei konnten verschiedene Domänen detektiert werden. Im rechten Bild (5.31b) wurde ein Netzebenenabstand von 0.245nm gemessen, der damit der (110)-Richtung des $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ zugeordnet werden kann. Die beiden Körner spannen dabei eindeutig einen Winkel von 30° auf. Darüber hinaus konnten Bereiche ermittelt werden, welche durch ihren Abstand von 0.234nm der (020)-Richtung zuzuordnen sind. Auch hier finden sich Winkel von 30° zwischen den einzelnen Körnern. Die durch vorherige Analysen indizierte Verdrehung konnte damit im hochauflösenden Modus abermals bestätigt werden.

Das Beugungsbild (siehe 5.32) der plan-view Aufnahme wurde auf 30° Rotationsbeziehungen hin untersucht. Dabei fällt insbesondere ein Ring bestehend aus zwölf Beugungsreflexen auf (beachte gelbe und orange Markierung in Abb. 5.32). Die Abstände der Reflexe lassen sich mit $d_{\text{orange}} = 0.241\text{nm}$ und $d_{\text{gelb}} = 0.233\text{nm}$ den Netzebenenabständen von (200) bzw. der (020) Netzebene der CdI-artigen Unterstruktur zuordnen. Diese stehen exakt senkrecht zueinander und stimmen mit den Abständen der entsprechend markierten Reflexe überein. Des Weiteren konnten infolge dieser Überlegungen zwei zusätzliche, um 30° verdrehte Domänen identifiziert werden. Diese drei Domänen sind in Abb. 5.32 blau, rot und grün markiert. Die Ergebnisse aus den AFM-Aufnahmen und die Analyse der TEM-Aufnahmen lassen keinen Zweifel daran,

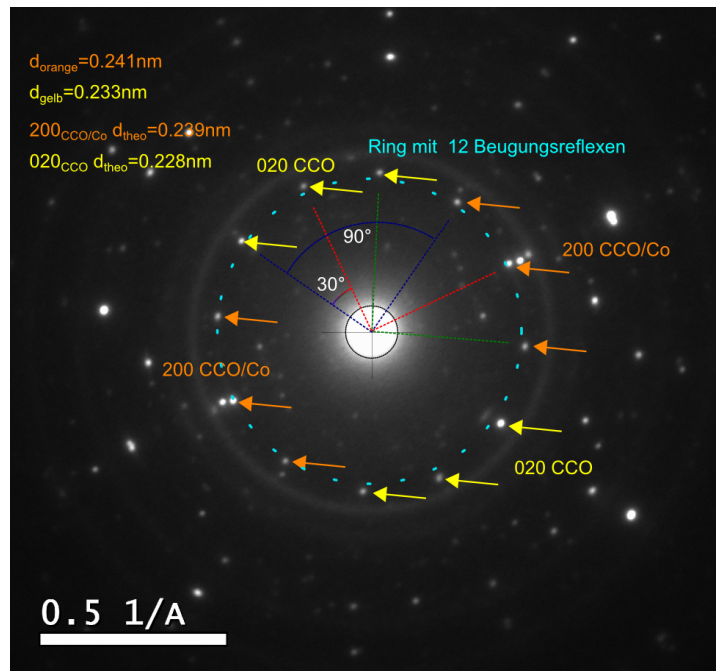


Abb. 5.32: TEM-Beugungsbild einer $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ plan-view-Probe. Zu erkennen ist insbesondere ein Ring (hellblau), der sich aus zwölf verschiedenen Beugungsbildern zusammensetzt. Diese lassen sich den Netzebenen (200) und (020) der CdI-artigen Unterstruktur zuordnen. Zudem sind um 30° verdrehte Domänen zu erkennen (blau, rot und grün markiert). Die Abstände der Reflexe lassen sich mit $d_{\text{orange}} = 0.241\text{nm}$ und $d_{\text{gelb}} = 0.233\text{nm}$ den Netzebenenabständen von (200) bzw. der (020) Netzebene der CdI-artigen Unterstruktur zuordnen.

dass mehrere zueinander verdrehte Körner – in optimal auf kubischen YSZ/Si-Substraten gewachsenen Schichten – existieren.

Bei den Dunkelfeldaufnahmen in Abbildung 5.33 a) und b) handelt es sich um zwei Bereiche der in 5.32 dargestellten Beugungsaufnahme. Dabei wurden zwei der drei oben beschriebenen Domänen analysiert. Die Dunkelfeldaufnahmen belegen anhand der Veränderungen des Hell-Dunkel-Kontrasts die Verdrehung, was als weiterer Beweis der Existenz einer in-plane Rotation angesehen werden kann.

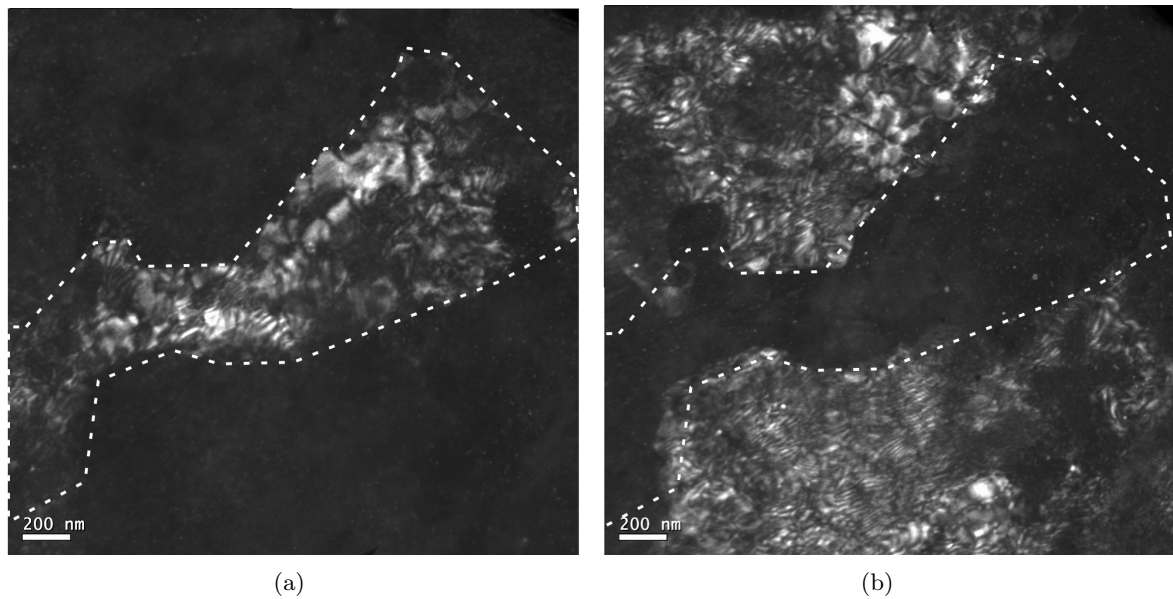


Abb. 5.33: Dunkelfeldaufnahmen zweier um 30° zueinander verdrehter Domänen aus Abbildung 5.32. Der markierte Bereich erscheint in (a) hell. In (b) wurde eine andere um 30° versetzte Domäne wie in (a) eingestellt. Dadurch ergibt sich eine inverse Darstellung. Der markierte Bereich erscheint dunkel. Diese zwei Domänen sind demnach zueinander unterschiedlich orientiert.

5.2.3 Modell für das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf YSZ/Si

Auf Basis der Ergebnisse aus 5.24, 5.25, 5.26 und den Ergebnissen der TEM-Messungen (u.a. 5.31) entstand das im Folgenden vorgestellte Wachstumsmodell, dass das Auftreten der zwölf in-plane Vorzugsorientierungen erklärt. Als erste Wachstumsschicht wird in diesem Modell stets die pseudo-hexagonale $[CoO_2]$ -Unterstruktur angenommen. Die zweite Ca_2CoO_3 -Unterstruktur kommt hierfür nicht in Frage, da auch beim tetragonalen YSZ die Zwölffachsymmetrie zu beobachten ist. Auf tetragonalem YSZ wächst jedoch nachweislich durchgehend eine Fremdphasen-Zwischenschicht, die der Ca_xCoO_2 Phase zugeordnet werden kann. Diese besteht zwar aus der CdI-artigen $[CoO_2]$ -Unterstruktur, jedoch nicht aus der steinsalz-artigen Ca_2CoO_3 -Unterstruktur. Somit kommt nur die $[CoO_2]$ -Unterstruktur als erste Wachstumsschicht in Frage (siehe dazu auch Abschnitt 5.5). Wenn der Gittermisfit entsprechend $\frac{a_{YSZ}-a_{CCO}}{a_{YSZ}}$ berechnet wird, ergeben sich dadurch drei Orientierungen mit annähernd äquivalenten Gittermisfit-Bedingungen. Abbildung 5.34 veranschaulicht diese Orientierungen. Für $YSZ [100] \parallel CoO_2 [100]$ beträgt der Misfit demnach 5.1% bzw. -10.2%, für $YSZ [100] \parallel CoO_2 [110]$ und $YSZ [010] \parallel CoO_2 [-110]$ ergeben sich Werte von 4.8% bzw. -9.3%. Die Gittermisfits aller drei möglichen Orientierungen werden dabei unter Verwendung des gleichen Bezugspunktes aus Schicht und Substrat berechnet. Bei Betrachtung des $[CoO_2]$ -Hexagons fällt auf, dass die negativen Misfit-Werte – diese sind als kompressive mechanische Kräfte zu deuten – alle die gleiche Symmetrierichtung entlang der Diagonale des Hexagons aufweisen. Folglich ergeben sich für alle drei Richtungen nahezu identische mechanische Spannungsbedingungen. Die positiven Gittermisfits befinden sich demgegenüber alle entlang des Apothemas des Sechsecks und können daher analog

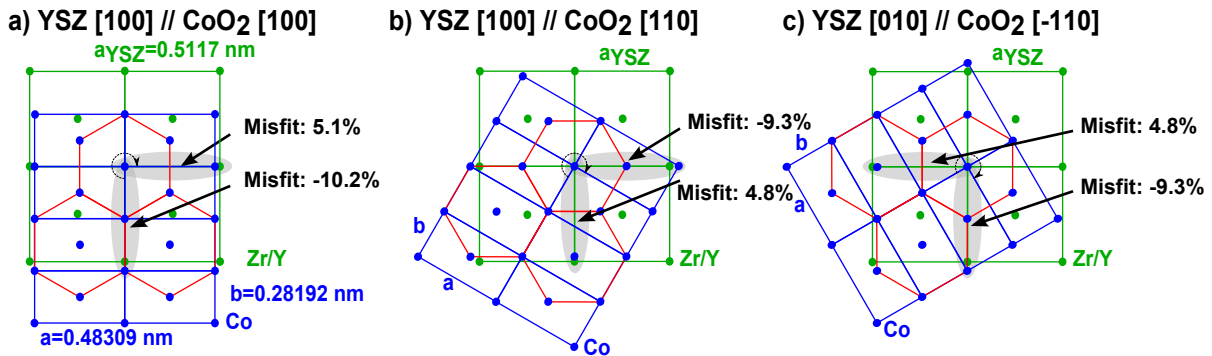


Abb. 5.34: Wachstumsmodell für $Ca_3Co_4O_9$ -Schichten auf YSZ-Oberflächen. Die Abbildung zeigt drei verschiedene Anordnungsmöglichkeiten der pseudo hexagonalen Einheitszelle des $[CoO_2]$ Untersystems von $Ca_3Co_4O_9$ auf der (100) Oberfläche der YSZ Substratschicht. Bemerkenswert sind dabei die nahezu äquivalenten Gitterfehlanpassungen. Diese betragen (a) -10.2%, (b) -9.3% und (c) -9.3% entlang der Diagonalen und (a) 5.1%, (b) 4.8% und (c) 4.8% entlang des Apothemas des Hexagons. [160]

gedeutet werden. Findet nun zusätzlich die Vierfachsymmetrie des kubischen YSZ Beachtung, kann daraus die Beobachtung (siehe dazu auch 5.24) der zwölf in-plane Orientierungen erklärt werden. [160]

5.2.4 RHEED-Wachstumsuntersuchungen von $Ca_3Co_4O_9$ auf YSZ/Si

Diese Untersuchungen sollen Aufschluss über den zugrunde liegenden Wachstumsmechanismus beim Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf YSZ/Si liefern. Zu diesem Zweck wurde zunächst versucht, den Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} zu ermitteln, der eine Darstellung des spiegelnd reflektierten Beugungsreflex in ausreichender Qualität noch zulässt. Nachfolgende Abbildung 5.35 zeigt RHEED-Beugungsbilder, die bei unterschiedlichen Kammerdrücken entstanden sind. Das Beugungsbild weist bereits ab einem Wert von 0.3 mbar Sauerstoffdruck p_{O_2} Intensitätseinbußen gegenüber niedrigeren Partialdrücken auf. Bei $p_{O_2} = 0.8$ mbar ist der spiegelnd reflektierte Beugungsreflex gerade nicht mehr erkennbar.

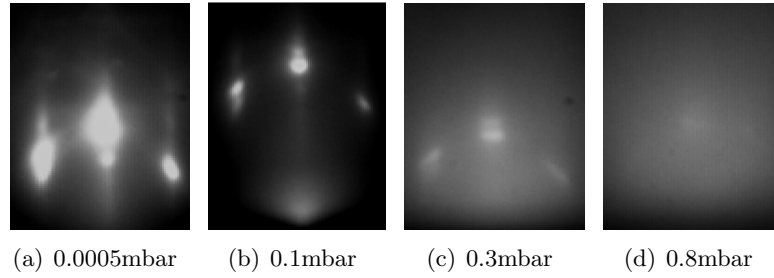


Abb. 5.35: RHEED-Beugungsbilder bei unterschiedlichen Sauerstoffdrücken mit Fokus auf dem spiegelnd reflektierten Beugungsreflex

Abbildung 5.36a dokumentiert einen Standard-RHEED-Prozess zur Wachstumsbeobachtung von $Ca_3Co_4O_9$ auf YSZ/Si. Die Beschichtung fand bei 400mJ, 3Hz $p_{O_2} = 0.3$ mbar und einer Wachstumstemperatur von $T = 750^\circ\text{C}$ statt. Die Rate betrug etwa $0.06 \frac{nm}{Puls}$. Nach dem Start der Ablation bricht die Intensität anfänglich ein, ehe sie sich – ohne Oszillationen zu zeigen – wieder erholt. Nach etwa 200 Pulsen nimmt die Intensität stetig ab und erholt bis zum Ende des PLD-Prozesses (nicht alle Pulse sind im Graphen enthalten, da die RHEED-Messung vorher abgebrochen wurde) nicht mehr. Zur Bestätigung des erfolgreichen Wachstums der gewünschten $Ca_3Co_4O_9$ -Phase wurde anschließend eine XRD-Analyse durchgeführt (siehe 5.36b). Im Rahmen der Analyse können sämtliche (00l)-Reflexe eindeutig detektiert werden, so dass falsche Wachstumsbedingungen als Ursache für das Fehlen von Oszillationen ausgeschlossen werden können. Die Abbildungen 5.36c-e zeigen das entsprechende Beugungsbild des Substrats vor der Beschichtung bei 0.05mbar (c) und 0.3mbar (d) Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} . Bei 0.05mbar sind die RHEED-Streaks des Substrats deutlich zu erkennen. Die Oberfläche scheint jedoch nicht

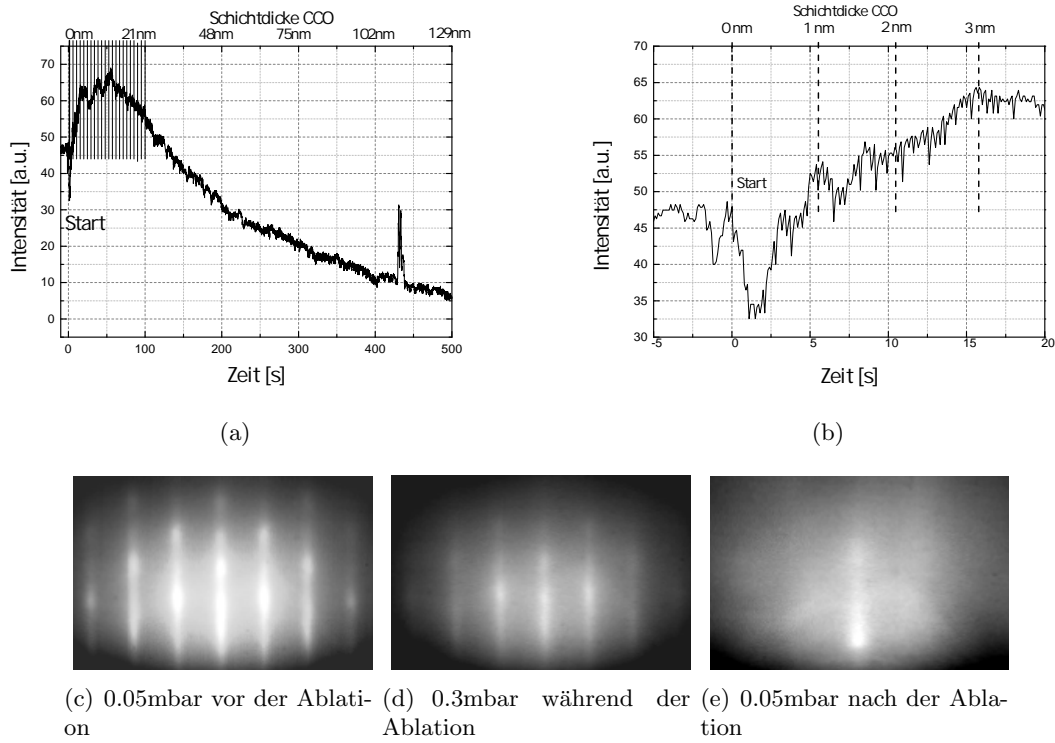


Abb. 5.36: (a) In-situ RHEED-Aufnahme während des Wachstums von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ auf YSZ/Si mit entsprechend vergrößertem Ausschnitt der ersten 3 nm (b). Ergänzend sind Beugungsbilder vor, während und nach dem Wachstum von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dargestellt. (c-e)

atomar glatt zu sein, da einzelne hellere Bereiche innerhalb der Streaks ein dreidimensionales Beugungsmuster andeuten. Nach Beenden der Ablation ist ein weiteres Beugungsbild bei 0.05 mbar aufgenommen worden. In Ansätzen kann ein mittlerer Streak erahnt werden. Die Diffusität des Beugungsbildes lässt jedoch nicht auf eine 2-dimensional gewachsene Oberfläche schließen. Hinweise auf ein Lage-für-Lage-Wachstum konnten für diese Probe nicht gefunden werden. Darüber hinaus wurde kontrolliert, ob eine weitere Herabsetzung der Laserenergie auf 300 mJ (Rate damit etwa $0.04 \frac{\text{nm}}{\text{Puls}}$) das Erreichen von Lage-für-Lage-Wachstum begünstigt. Alle weiteren Prozessparameter wurden beibehalten. Abbildung 5.38a zeigt das Ergebnis dieser Untersuchung. Nach Erreichen eines konstanten Intensitätsprofils konnten externe Einflüsse auf das RHEED-Signal ausgeschlossen werden und es wurde mit der Ablation begonnen. Unmittelbar danach sinkt die Intensität stark um ca. 50%. Auch hier erholt sich die Intensität kurz, bevor sie weiter sinkt. Eine Analyse mittels Röntgendiffraktometer weist auch bei dieser Probe erfolgreiches Wachstum von c-Achsen-orientiertem $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ durch deutliche Reflexpeaks nach. Die Herabsetzung der Laserenergie wirkte sich dabei positiv auf die Morphologie der

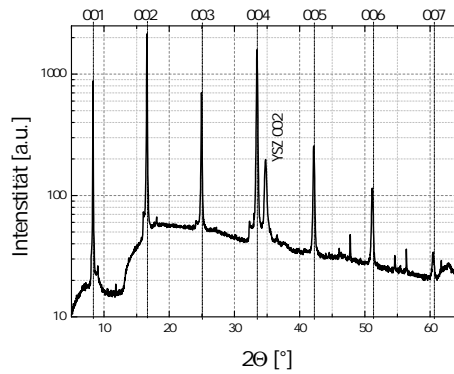
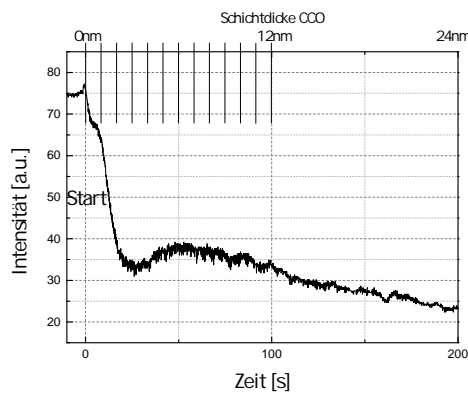
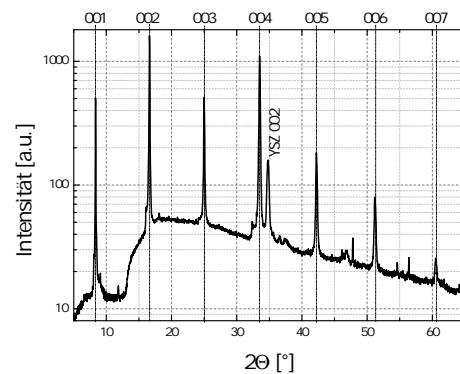


Abb. 5.37: Die Abbildung zeigt das dazugehörige Röntgenspektrum zu 5.36 nach der Beschichtung.

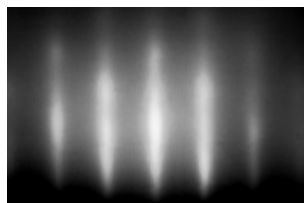
Schichtoberfläche nach der Beschichtung aus, wie die Intensität des Streaks in Abb. 5.38e nahe legt. Es konnte jedoch kein Hinweis auf Lage-für-Lage-Wachstum gefunden werden. Stattdessen



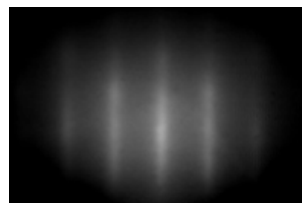
(a)



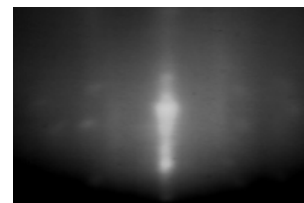
(b)



(c) 0.05 mbar vor



(d) 0.3mbar während



(e) 0.05mbar nach

Abb. 5.38: Wiederholung des oben beschriebenen Prozesses bei weiter verminderter Laserenergie. Die Abbildung in (b) zeigt das entsprechende Röntgenspektrum nach der Beschichtung und bestätigt die (001)-Orientierung. Ergänzend sind Beugungsbilder vor, während und nach dem Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ dargestellt.(c-e)

muss von Step-Flow-Growth ausgegangen werden. Die ersten Pulse erhöhen die Stufendichte signifikant, wodurch die Intensität des spiegelnd reflektierten RHEED-Reflexes stark abnimmt. Anschließend kommt es infolge des aufgetragenen Materials zu einer kurzfristigen Erholung der RHEED-Intensität. Nachdem sich aber durch das zusätzlich deponierte Material eine konstante Stufendichte eingestellt hat, bewirkt weiter aufgetragenes $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ($c_{\text{CCO}} = 1.08\text{nm}$) keinen deutlichen Zuwachs der Stufen, so dass die Intensität nur langsam abnimmt. Da jedoch über Röntgenanalysen an diesen Proben c-achsenorientiertes Wachstum nachgewiesen wurde, kann folglich das lagenartige Wachstum nur durch eine Variante des Step-Flow-Growth erklärt werden.

5.2.5 Messungen thermoelektrischer Parameter

Die zu Beginn dieses Unterpunktes vorgestellte Probenserie 28-34 wurde mit Hilfe eines Keithley SCS 4200 auf den elektrischen Schichtwiderstand hin untersucht. Dazu wurde aus $10 \times 10 \text{ mm}^2$ Proben mittig ein Quadrat der Größe $5 \times 5 \text{ mm}^2$ herausgeschnitten. Auf diese Weise sollte maximale Homogenität hinsichtlich der Schichtdicke gewährleistet werden. Anschließend erfolgte der Einbau der Proben in das Messgerät. Die Messung der Leitfähigkeit sämtlicher Proben

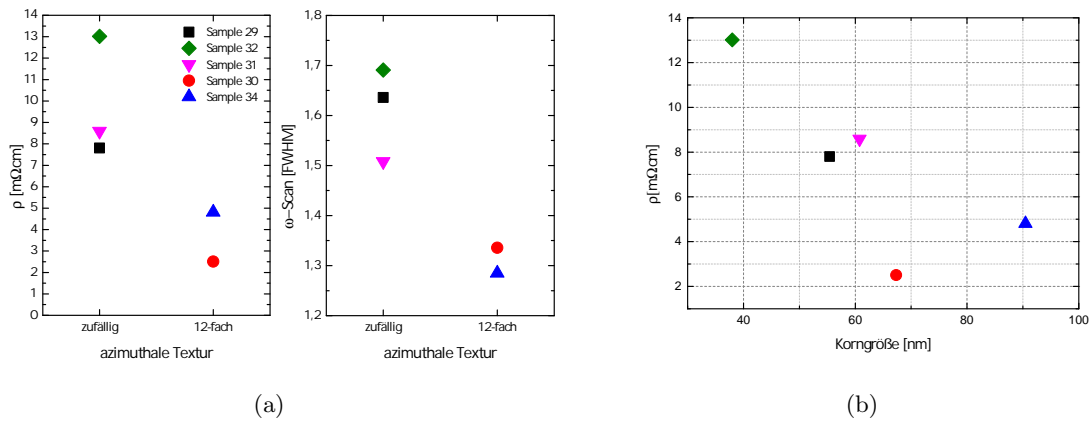


Abb. 5.39: Der Doppelgraph in a) veranschaulicht die Korrelation zwischen spezifischem Widerstand bzw. Mosaizität und azimuthaler Schichtorientierung. In b) wird die Abhängigkeit des spezifischen Widerstands von der Korngröße in z-Richtung illustriert.

wurde bei Raumtemperatur in der van-der-Pauw-Konfiguration durchgeführt. Abbildung 5.39 zeigt auf, inwiefern die Messergebnisse der Proben mit der in-plane Wachstumsorientierung korrelieren. Des Weiteren wird der Zusammenhang zwischen Mosaizität (ω -Scan) und Orientierung graphisch dargestellt. Für die Proben mit 12-fach Orientierung lassen sich mit Werten von $\rho_{ab} \approx 4.8 \text{ m}\Omega\text{cm}$ bzw. $\rho_{ab} \approx 2.5 \text{ m}\Omega\text{cm}$ deutlich niedrigere elektrische in-plane Schichtwi-

derstände als für die zufällig orientierten Proben mit Werten über $\rho_{ab} \approx 7.5\text{m}\Omega\text{cm}$ messen. Es kann ferner belegt werden, dass eine reduzierte Mosaizität zu in-plane Orientierung führt und damit ebenfalls positive Auswirkungen im Sinne von Reduzierung des Schichtwiderstands haben kann. Offensichtlich führt die zwölffache in-plane Orientierung zu einer Verbesserung der elektrischen Anbindung der Korngrenzen. Aufgrund der Tatsache, dass der Ladungstransport entlang der steinsalzartigen Unterstruktur erfolgt, wirkt sich die Orientierung demnach auch elektrisch leitfähigkeitssteigernd aus. Zusätzlich wurden die Korngrößen der Probenserie mit-

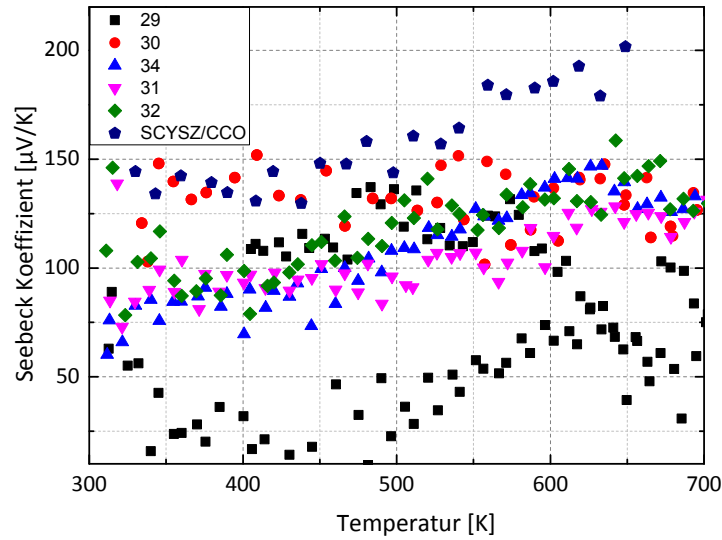


Abb. 5.40: Seebeckmessung der Probenserie 29-34. Zusätzlich wurde eine $Ca_3Co_4O_9$ -Probe auf einkristallinem YSZ-Substratmaterial vermessen.

tels Scherrerformel bestimmt. Auch hier zeigt sich ein Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Korngröße entlang der z-Richtung. Den niedrigsten Wert für den Schichtwiderstand erreicht dabei die Probe 34 mit einer durchschnittlichen Korngröße von etwa 68nm. Sehr kleine Korngrößen von unter 40nm führen auch zu vergleichsweise höheren elektrischen Widerstandswerten (siehe Abb. 5.39b)).

Für diese Serie wurde darüber hinaus die thermoelektrische Kraft am Hochtemperatur-Seebeckmessstand ermittelt. Abbildung 5.40 zeigt das Ergebnis dieser Analyse. Für Probe 28 konnten keine verwertbaren Messergebnisse erzielt werden, weswegen diese Probe nicht im Graphen dargestellt ist. Probe 29 zeigt hierbei die mit Abstand niedrigsten Seebeckwerte im Bereich von $25\text{--}100\mu\text{V/K}$. Die Proben 32, 31 und 34 erreichen bei Temperaturen um 700K zumindest Werte im Bereich von $150\mu\text{V/K}$. Äußerst vielversprechende Ergebnisse liefert Probe 30, welche sowohl in-plane Orientierung aufweist, als auch den besten Wert für den spezifischen Widerstand. Ebendiese Probe 30 zeigt um 350K schon einen Seebeckwert von $150\mu\text{V/K}$, der

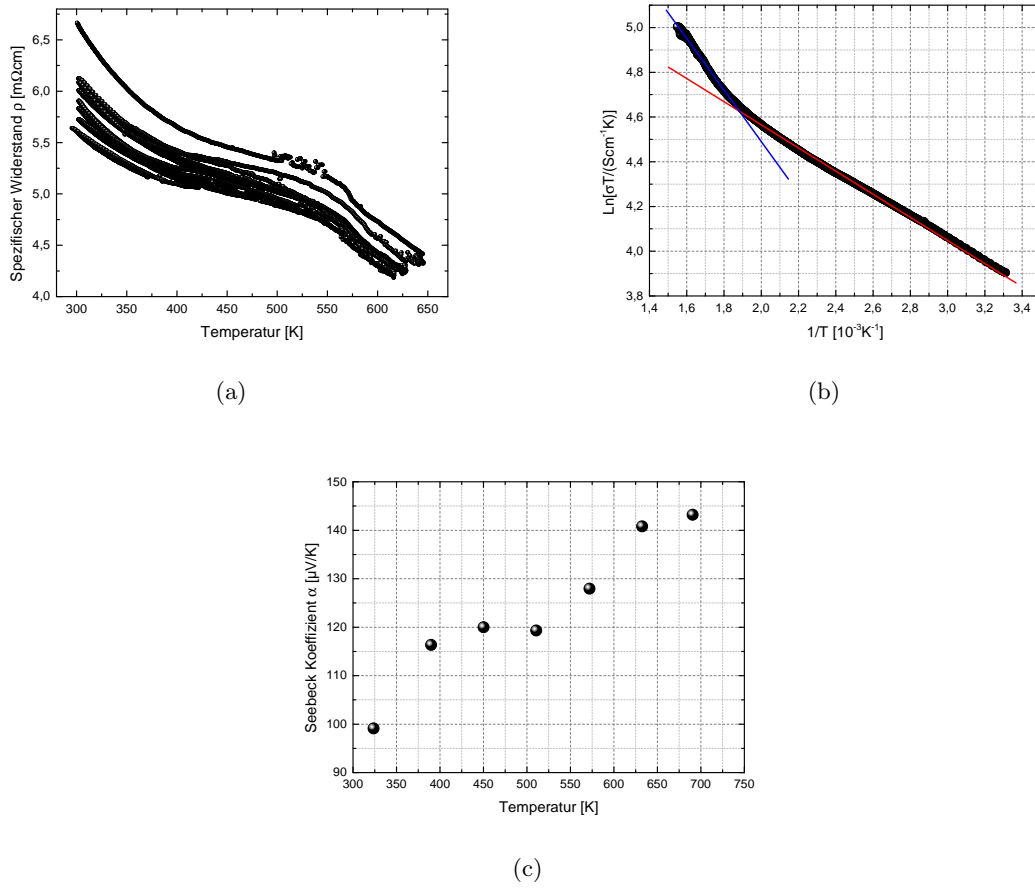


Abb. 5.41: Spezifische Widerstandsmessung einer in-plane orientierten Probe ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ auf kubischem YSZ/Si) (a). Entsprechende Auswertung zur Ermittlung der Aktivierungsenergie (b). Entsprechende Seebeckmessung (c)

jedoch bis zum Erreichen der Endtemperatur nicht mehr ansteigt. Zusätzlich wurde eine auf YSZ-Einkristallsubstrat gewachsene $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Schicht analysiert, da bei dieser Probe etwaige negative Effekte durch den thermischen Kurzschluss, der während der Seebeckmessung durch das Siliziumsubstrat entsteht, entfallen. Auch diese Probe zeigte neben einer 12-fach Orientierung mit einer FWHM von etwa 0.2° außerordentlich gute Werte für die Fehlanpassung (Mosaizität). Epitaktisch mittels PLD gewachsene Schichten auf Saphir zeigen soweit bekannt die bisher niedrigsten Werte mit $\text{FWHM} = 0.6^\circ$ [73]. Bei der Messung des Seebeck-Koeffizienten durchbricht ebendiese Probe darüber hinaus als einzige die $200\mu\text{V/K}$ Marke, was einen sehr guten Wert für $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ darstellt (vgl. dazu auch Tabelle 2.2 aus Kapitel 2.3.3). Zusätzlich wurde eine weitere Probe bei optimalen Prozessbedingungen (715°C und $p_{\text{O}_2} = 0.6\text{mbar}$) auf

kubischem YSZ/Si gewachsen und anschließend im integrierten van-der-Pauw-Messplatz untersucht. Auch hier war, wie bei den $Ca_3Co_4O_9$ -Schichten auf tetragonalem YSZ-Substrat (siehe Kap. 5.5), eine Verschlechterung der spezifischen Leitfähigkeit bei Wiederholung der Messung zu beobachten. Jedoch wurde die Messung aufbaubedingt bis 650K durchgeführt anstatt bis 570K. Bei der temperaturabhängigen Messung des in-plane spezifischen Widerstands für $Ca_3Co_4O_9$ auf tetragonalem YSZ verschlechterte sich schon beim ersten Zyklus der Wert von ursprünglich ca. $6.8\text{m}\Omega\text{cm}$ bei Raumtemperatur auf etwa $15\text{m}\Omega\text{cm}$. Bei dieser Messung lag die Zunahme des spezifischen Widerstandes lediglich im Bereich von $1\text{m}\Omega\text{cm}$ und damit in einem deutlich niedrigeren Bereich als zuvor beobachtet. Anhand dieser Messung konnte auch die Aktivierungsenergie der Ladungsträger ermittelt werden (Berechnung nach Formel 2.56). Bei der Berechnung zeigt sich, dass der Graph einen Metall-Halbleiterübergang durchlaufen könnte, da die Aktivierungsenergie unterhalb von 530K 0.04eV beträgt, bei Temperaturen oberhalb davon hingegen 0.10eV . Dieses Phänomen konnte bereits bei anderen Untersuchungen des Materialsystems beobachtet werden und bekräftigt die Aussagekraft und Stimmigkeit der hier beschriebenen Messungen [88].

5.2.6 Diskussion der Ergebnisse: Schichtwachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf kubischem YSZ/Si

Im obigen Kapitel wurde über das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf kubischem YSZ/Si berichtet. Im Verlauf mehrerer Versuchsreihen wurden zunächst die bestmöglichen Wachstumsumparameter bestimmt und anschließend mittels REM, RBS, XRD, AFM und TEM analysiert (siehe Kap. 5.2.2). All diese Messungen bestätigen das oben dargelegte Modell (siehe Kap. 5.2.3) zur Beschreibung der Wachstumsanordnung von $Ca_3Co_4O_9$ auf kubischem YSZ/Si. In diesem Modell führen drei energetisch annähernd äquivalente Wachstumsorientierungen der pseudo-hexagonalen $[CoO_2]$ -Unterstruktur zusammen mit der Vierfachrotationssymmetrie des YSZ zu der beobachtbaren zwölfach in-plane Rotationssymmetrie. Ein Vergleich der azimuthalen Messungen mit der Simulation von Thomas Kraus [158] verdeutlicht die Ursache der Doppelpeaks zusätzlich.

Elektrische Widerstandsmessungen an $Ca_3Co_4O_9$ -Proben mit und ohne Zwölfachorientierung zeigen, dass eine in-plane Orientierung die elektrische Leitfähigkeit signifikant herabsenkt. So zeigen die niedrigsten gemessenen Werte ($\rho_{ab} \approx 2.5\text{m}\Omega\text{cm}$) einen mehr als fünffach niedrigeren spezifischen Widerstand als die schlechtesten Messergebnisse ($\rho_{ab} \approx 13\text{m}\Omega\text{cm}$) für Schichten mit zufälliger Orientierung. Insbesondere im Hinblick auf den Power Factor $\sigma\alpha^2$ (siehe Gleichung 2.40) ist ein möglichst geringer spezifischer Widerstand bzw. hohe elektrische Leitfähigkeit wünschenswert. Aufgrund der Tatsache, dass die Seebeckspannung bei Raumtemperatur keinen eindeutigen Wert anzeigt, konnte der Power Factor $\sigma\alpha^2$ nur mit dem Wert von $\alpha = 123\mu\text{V/K}$

bei 340K mit dem spezifischen Widerstand bei RT von $\rho_{ab} \approx 2.5\text{m}\Omega\text{cm}$ berechnet werden. Dadurch kann ein Wert für $Pf \approx 6\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ ermittelt werden. Vergleicht man diesen Wert mit Tabelle 2.2 aus Kapitel 2.3.3, so kann von einem sehr guten Wert für den Power Factor gesprochen werden (Werte zwischen $1.6[\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}]$ und $6.8(\text{Einkristall})[\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}]$).

Gemäß des Pisarenko-Diagramms (siehe dazu Abschnitt 2.1.2) jedoch geht eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit üblicherweise mit einer Verminderung des Seebeck-Koeffizienten einher. Bedenkt man zudem den quadratischen Beitrag des Seebeck-Koeffizienten zum Power Factor, so muss eine signifikante Herabsetzung des Seebeck-Koeffizienten zwingend vermieden werden. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen an epitaktisch hergestellten $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Schichten auf kubischem YSZ lassen jedoch keine direkte Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der Schichtorientierung erkennen. Die thermoelektrischen Eigenschaften können anhand der Ergebnisse der strukturellen Analysen folgendermaßen erklärt werden, woraus sich wiederum Strategien zur Optimierung der thermoelektrischen Performance ableiten lassen.

- Die elektrische Leitfähigkeit σ hängt stark von der CdI-artigen Unterstruktur $[\text{CoO}_2]$ ab, die dem Dünnsfilm als elektrischer Leitungskanal dient. Dieses Ergebnis ist auch konform mit Widerstandsmessungen an $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Einkristallen und hochkristallinen Dünnsfilmen aus der Literatur [75, 77], bei denen die bislang niedrigsten elektrischen Widerstandswerte gemessen werden konnten (siehe dazu Tabelle 2.2).

Aufgrund der nachgewiesenen Epitaxie sind diese Unterstrukturbereiche in geringerem Ausmaß durch Grenzflächen und Störstellen unterbrochen. An Korngrenzen sind die Atomlagen ungeordnet und streuen infolgedessen die Ladungsträger. Eine Erhöhung der Ladungsträgermobilität und damit der elektrischen Leitfähigkeit wird demnach durch eine Reduzierung der Korngrenzendichte erreicht. Bisher in der Literatur veröffentlichte Studiendaten zur Korngröße von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ weisen ebenfalls auf einen eindeutigen Zusammenhang zwischen kleinen Korngrößen und stark reduzierten elektrischen Leitfähigkeiten infolge erhöhter Korngrenzendichte hin. In diesem Zusammenhang spielt auch der Leitungsmechanismus von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Die Aktivierungsenergie E_a wird durch die Korngrenze beeinflusst, so dass eine erhöhte Dichte die Leitfähigkeit herabsetzt [87, 161]. Aus diesen Gründen sind beim Wachstum von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ groß-domänige Schichten anzustreben.

- Die fehlende Abhängigkeit des Seebeck-Effektes α von der elektrischen Leitfähigkeit σ kann folgendermaßen erklärt werden. Wie in Kapitel 2 beschrieben wurde, ist der Seebeck-Koeffizient im Allgemeinen stark an die elektrische Leitfähigkeit gekoppelt. Der offensichtlichen Entkopplung des Seebeck-Koeffizienten von der elektrischen Leitfähigkeit, die die

hier beschriebenen Ergebnisse nahelegen, kann ein selektives Streuen der Ladungsträger an den verbliebenen Grenzflächen zugrunde liegen. Ladungsträger mit niedrigerer Energie werden demnach an den Grenzflächen gestreut und nur hochenergetische Ladungsträger können die Grenzfläche passieren. Es kommt schließlich zu einer Energiefilterung, wie sie auch schon in Abschnitt 2.2.1 erwähnt wurde. Diese Energiefilterung führt zu einer höheren Mobilität der verbliebenen Ladungsträger. Infolgedessen wird die durchschnittliche Energie der Ladungsträger angehoben und das Verhältnis von $E - \mu$ gemäß der Heikes-Gleichung

$$\alpha = \left(\frac{k_B}{q} \right) \left(\frac{E - \mu}{k_B T} \right) \quad (5.1)$$

vergrößert. Somit wird der Seebeck-Koeffizient mindestens auf gleichem Niveau gehalten. Die elektrische Leitfähigkeit σ wird zwar durch die Filterung der Ladungsträger niedriger, doch überwiegt offensichtlich der Effekt des in-plane epitaktischen Wachstums und der dadurch geringeren Korngrenzendichte.

Eine weitere Ursache für die Unabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten könnte die Anisotropie des Seebeck-Koeffizienten in $Ca_3Co_4O_9$ -Schichten sein [79, 162]. Diese Anisotropie wird der Bandstruktur und, im Speziellen, der Fermioberfläche zugeordnet [163]. Durch Epitaxie reduziert sich – wie durch den ω -Scan (siehe Abbildung 5.39) bestätigt werden konnte – das Maß der Verkipfung der Schichten untereinander und kompensiert damit die erhöhte elektrische Leitfähigkeit im thermoelektrischen Film. Daraus kann gefolgert werden, dass beim Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ -Schichten nicht nur c-Achsen Wachstum, sondern auch in-plane Orientierung höchst erstrebenswert hinsichtlich einer Verbesserung der thermoelektrischen Performance dieses Materialsystems ist.

YSZ-Substratschichten bieten jedoch nicht nur äußerst günstige Wachstumsbedingungen für $Ca_3Co_4O_9$ im Hinblick auf dessen thermoelektrische Eigenschaften, sondern unterdrücken auch die Kationendiffusion zwischen Substrat und thermoelektrischer Schicht. Darüber hinaus verhindert das YSZ jegliche chemische Reaktion zwischen dem reaktionsfreudigen Silizium und $Ca_3Co_4O_9$.

Diese Ergebnisse könne als erster Schritt für die Integration des Materialsystems $Ca_3Co_4O_9$ unter Beibehaltung und Verbesserung seiner überragenden thermoelektrischen Eigenschaften in die Siliziumtechnologie angesehen werden.

5.3 Epitaktisches Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf Ir/YSZ/Si

Für die Herstellung thermoelektrischer Generatoren auf Oxid-Basis ist die Entwicklung niedrig ohmiger Metallkontaktierungen, welche zusätzlich im Bereich der Anwendungstemperatur stabil bleiben, von essentieller Bedeutung. In diesem Kapitel sollen daher die Möglichkeiten des Wachstums von $Ca_3Co_4O_9$ auf Ir/YSZ/Si erörtert werden.

5.3.1 Strukturelle Eigenschaften von $Ca_3Co_4O_9$ auf Ir/YSZ/Si

Wie bereits bei vorherigen Versuchsreihen, mussten auch beim Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf der epitaktischen Schichtfolge Ir/YSZ/Si zunächst bestmögliche Prozessbedingungen ermittelt werden. Nachdem sich eine Temperatur von 600°C als optimal herausgestellt hatte, wurden weitere Wachstumsversuche bei unterschiedlichen Druckverhältnissen p_{O_2} (0.3mbar – 0.8mbar) unternommen. Dabei zeigte sich, dass das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf Ir/YSZ/Si-Substraten grundsätzlich in einem breiten Sauerstoffpartialdruckbereich möglich ist (siehe Abb. 5.42). Daher wurden zusätzlich Rockingkurven erstellt, um auf diese Weise die Mosaizität der aufgewachsenen Filme vergleichen zu können. Dabei lieferte eine bei $p_{O_2} = 0.6\text{mbar}$ gewachsene Probe mit $FWHM = 0.67^\circ$ den besten Wert für die Verkipfung entlang der c-Achse. Die Auswertung des $\theta - 2\theta$ -Scans derselben Probe liefert darüber hinaus für den Zellparameter c der Einheitszelle einen Wert von 1,081 nm. Daher wurden diese Einstellungen als Standard für das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf Ir/YSZ/Si festgelegt (siehe Abbildung 5.43a).

Der $\theta - 2\theta$ -Einzelgraph der Probe mit der besten Mosaizität ist in Abbildung 5.43a zu sehen. Deutlich sind alle -Reflexe von (001) bis (007) zu erkennen. Zusätzlich erscheinen sowohl die

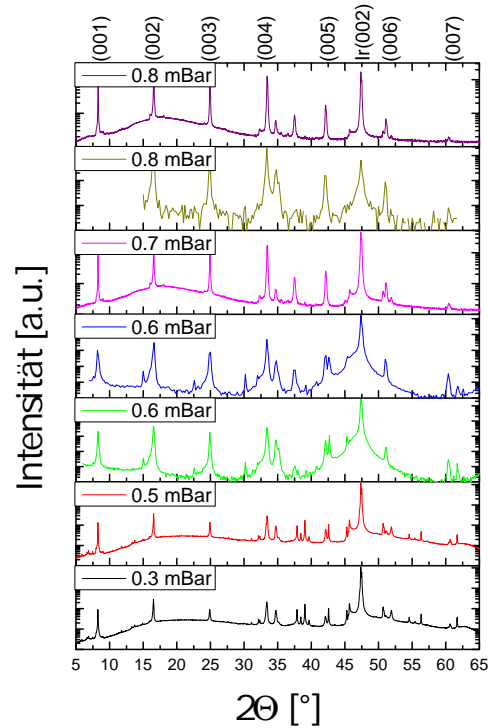


Abb. 5.42: $Ca_3Co_4O_9$ -Wachstum auf Ir/YSZ/Si-Substraten unter verschiedenen Ablationsbedingungen

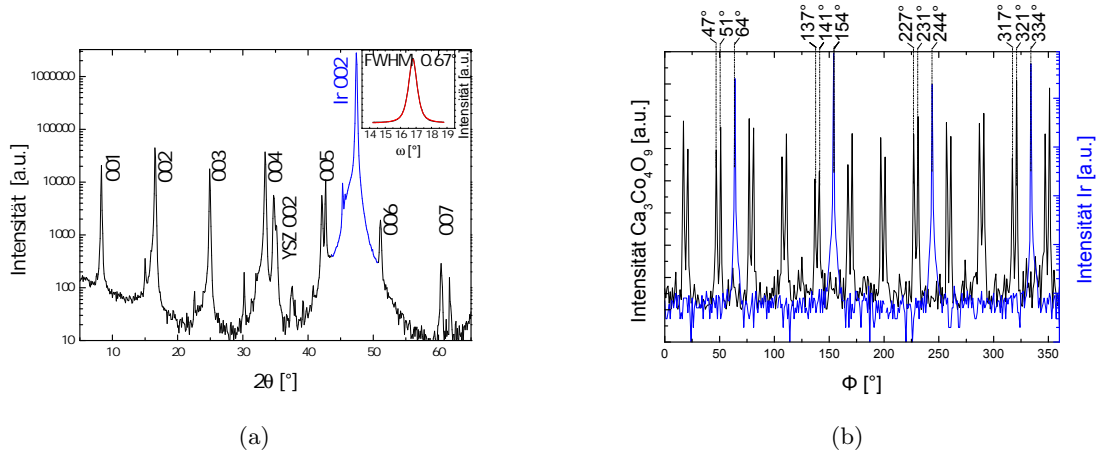


Abb. 5.43: a: $\theta - 2\theta$ -Einzelgraph einer bei 0.6mbar O_2 und 600°C gewachsenen Probe. Im Inset ist das Ergebnis der Rockingkurvenmessung zu sehen. Der Wert der Halbwertsbreite wurde anhand eines Pseudovoigtfits mit 0.67° bestimmt. b: Azimuthaler Scan der gleichen Probe. Wieder sind zwölf Orientierungsreflexpaare zu erkennen.

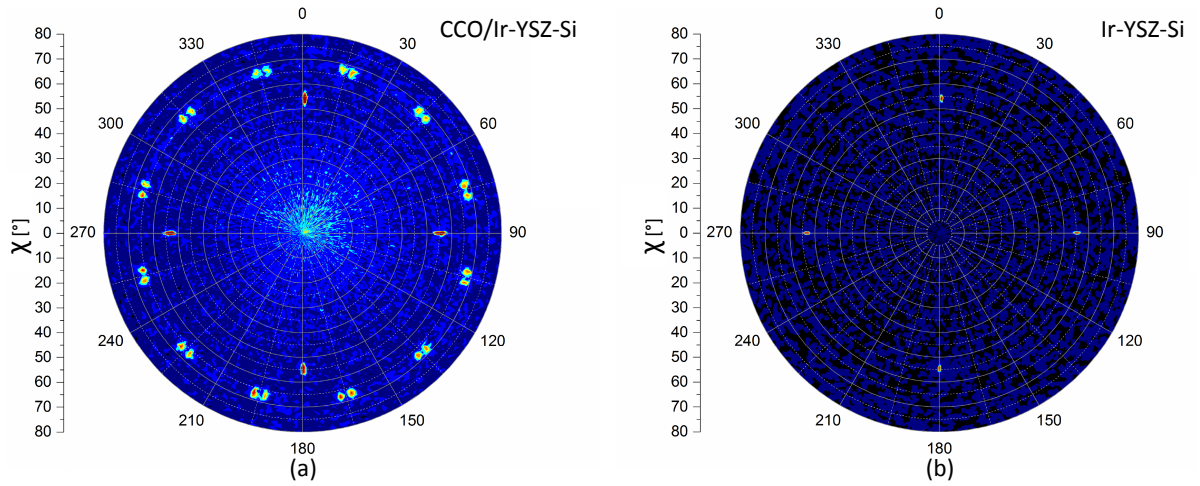


Abb. 5.44: Die Abbildung a) zeigt die Polfigurmessung für $Ca_3Co_4O_9$ auf Ir/YSZ/Si. Die Reflexe der thermoelektrischen Schicht erscheinen bei $\chi = 66^\circ$ als zwölf Reflexpaare. In b) ist die entsprechende Polfigur der Ir-Schicht dargestellt. Hier treten die Reflexe erwartungsgemäß bei einem χ -Winkel von 54° auf.

YSZ- wie auch die Ir-Schicht mit (002)-Reflexen. Das Inset dieses Graphen zeigt die mit Hilfe eines Pseudovoigt Fits angepasste Rockingkurve, anhand derer ein Wert von 0.67° für die Halbwertsbreite (FWHM) bestimmt werden konnte. Daneben ist der Graph des Φ -Scans der gleichen Probe abgebildet. Für diese Messung wurde ein Verkippungswinkel von $\chi = 53.85^\circ$ und für die Ir-Schicht der (111)-Reflex mit $2\theta = 40.66^\circ$ eingestellt. Für $Ca_3Co_4O_9$ wurde ebenfalls

der (111)-Winkel bei $2\theta = 29.0^\circ$ und $\chi = 66.64^\circ$ ausgewählt. Der Φ -Scan der Ir-Schicht ergab die für kubische Systeme zu erwartenden vier azimuthalen Beugungsreflexe. Die $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht zeigt die auch für YSZ-Schichten typischen zwölf Beugungsreflexpaare.

Bei Betrachtung dieser Messergebnisse fällt insbesondere die Lage der vier XRD-Reflexe der Ir-Schicht auf, die in diesem Fall nicht mit je einem Reflexpaar der $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht übereinstimmen. Stattdessen können die Substratreflexe mit exakt 15° Verdrehung bezüglich der Mittelachse eines Reflexpaares lokalisiert werden (siehe Abb. 5.44). Auch hier wurde wiederum eine Polfigurmessung durchgeführt, um herauszufinden, ob die Verdrehung χ -Winkel abhängig ist. Für diese Analyse wurden die (111)-Beugungsreflexe der $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht wie auch der Ir-Schicht bei $2\theta = 29.07^\circ$ ($Ca_3Co_4O_9$) bzw. $2\theta = 40.64^\circ$ (Ir) ausgewählt. Deutlich zu erkennen sind erneut die zwölf Reflexpaare in der Polfigur bei $\chi = 66^\circ$. Für den (111)-Reflex von $Ca_3Co_4O_9$ erscheinen außer ebendiesen zwölf Paaren keine Fremdphasenreflexe. Die vier Reflexe bei $\chi = 54^\circ$ lassen sich wieder durch das Siliziumsubstrat erklären. Diese zusätzlichen Beugungsreflexe liegen an exakt den gleichen Stellen, an der sich die Ir-Reflexe der Polfigur in der Abbildung daneben befinden. Das Ir wächst exakt zum Substrat hin ausgerichtet auf. Auf die $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht trifft dies jedoch nicht zu. Hier kann der Polfigur eine Verdrehung der $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht relativ zum Substrat um 15° eindeutig entnommen werden. Zum Nachweis eventueller Verdrehungen wurden außerdem AFM-Aufnahmen der auf Ir gewachsenen Schichtsysteme erstellt. Zu diesem Zweck wurde eine Probenserie mit Dünnschichten unterschiedlicher Schichtdicke angefertigt (siehe Abbildung 5.45a-f). Die angegebenen Schichtdicken wurden mit Hilfe aus Berechnungen an zuvor hergestellten Proben zum Verhältnis Pulsanzahl/nm ermittelt. Auf dem ersten Bild der Serie ist deutlich zu erkennen, dass das unbeschichtete Ir-Substrat (5.45a) keine atomar glatte Oberfläche besitzt. Nach der Ablation von 2nm des thermoelektrischen Materials bildet sich eine raue, aber geschlossene Oberfläche (5.45b). Bei einer Schichtdicke von 5nm können einzelne Droplets verschiedener Größe und Wachstumsbereiche unterschiedlicher Höhe erkannt werden (5.45c). Die aufschlussreichste AFM-Aufnahme zeigt bei einer Schichtdicke von 25nm differenzierte Wachstumsbereiche. Ein Teil dieser Domänen weist lagenartige Strukturen auf (5.45d). Einige der Lagenkanten wurden in der graphischen Auswertung mit Linien verbunden, deren Schnittpunkte wiederum, wie schon bei AFM-Aufnahmen von $Ca_3Co_4O_9$ auf YSZ, Winkel von 30° bzw. Vielfache davon aufspannen (5.45e). Das letzte Bild der Reihe zeigt das bei einer Schichtdicke von 70nm aufgenommene AFM-Bild, auf dem eine nicht komplett geschlossene Schicht zu erkennen ist (5.45f). Eine weitere AFM-Aufnahme eines auf Ir gewachsenen $Ca_3Co_4O_9$ -Films mit einer Schichtdicke von etwa 150nm ist in Abbildung 5.46a dargestellt. Diese Schicht, deren Polfigur oben abgebildet ist, besitzt eine weitestgehend geschlossene Oberfläche. Im REM-Bild daneben wird ein größerer Ausschnitt dieser Probe gezeigt. Zu sehen ist eine nahezu geschlossene Schicht mit einigen gleichverteilten Droplets,

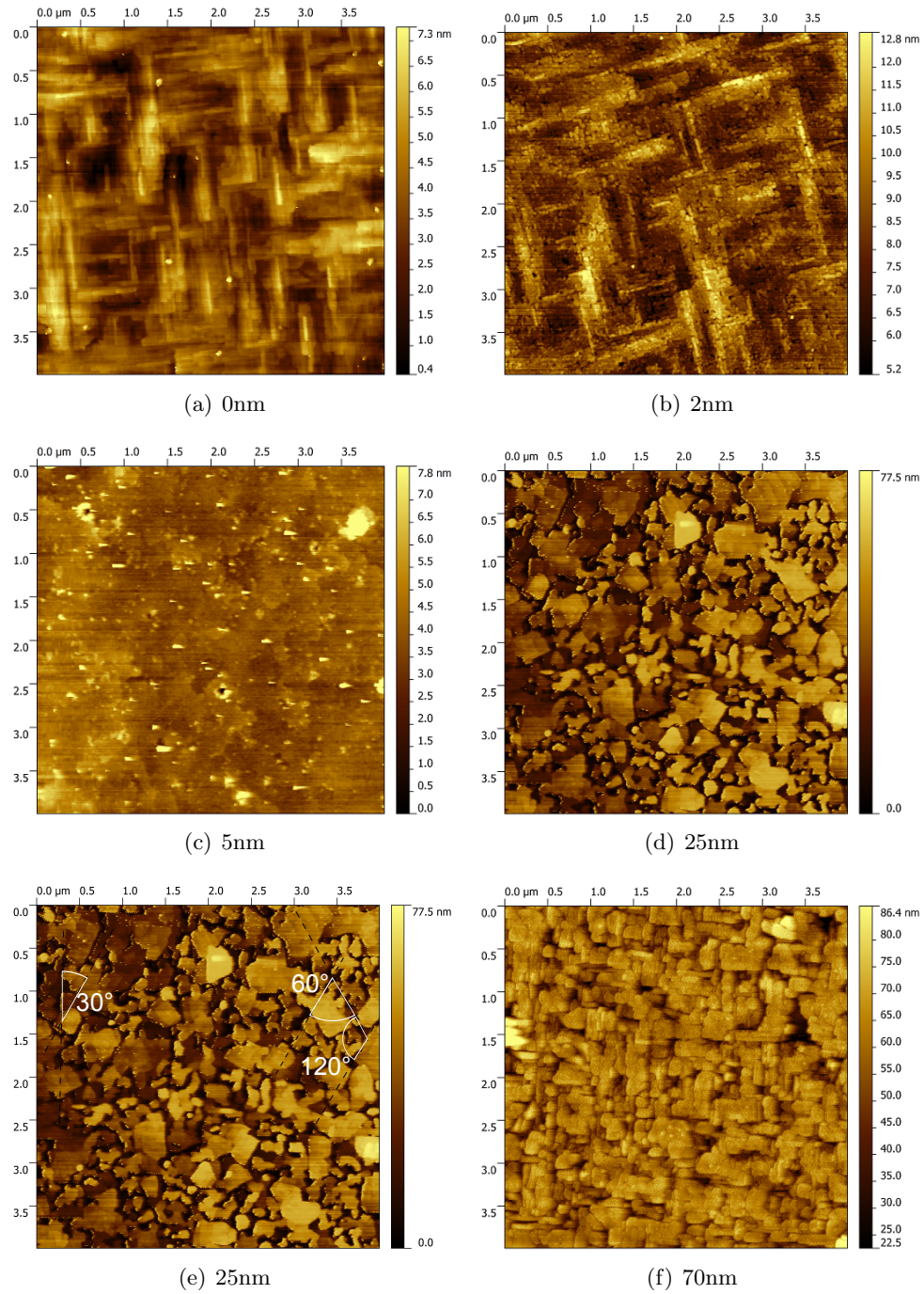


Abb. 5.45: AFM-Aufnahmen von $Ca_3Co_4O_9$ -Schichten auf Ir/YSZ/Si mit verschiedenen Schichtdicken

die Durchmesser von bis zu 300nm aufweisen. Diese erhöht gewachsenen Domänen erschweren

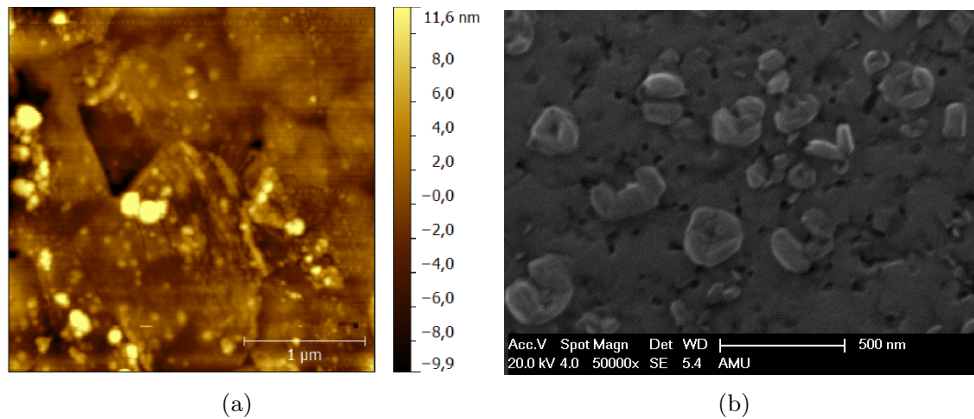


Abb. 5.46: a: AFM-Aufnahme einer 150nm $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht auf Ir. b: REM-Aufnahme der gleichen Schicht. Klar zu erkennen sind erhöht gewachsene Domänen auf einer nahezu geschlossenen Schicht.

hochauflöste AFM-Aufnahmen, weshalb eine Analyse der Kornverdrehung bei dieser Probe mittels AFM nicht möglich war. Die TEM-Aufnahme in Abbildung 5.47 dient einer weiteren Untersuchung der kristallinen Feinstruktur. Im Übergangsbereich zwischen Schicht und Ir lässt sich kein Anzeichen einer zweiten Fremdphase finden. Somit ist davon auszugehen, dass das

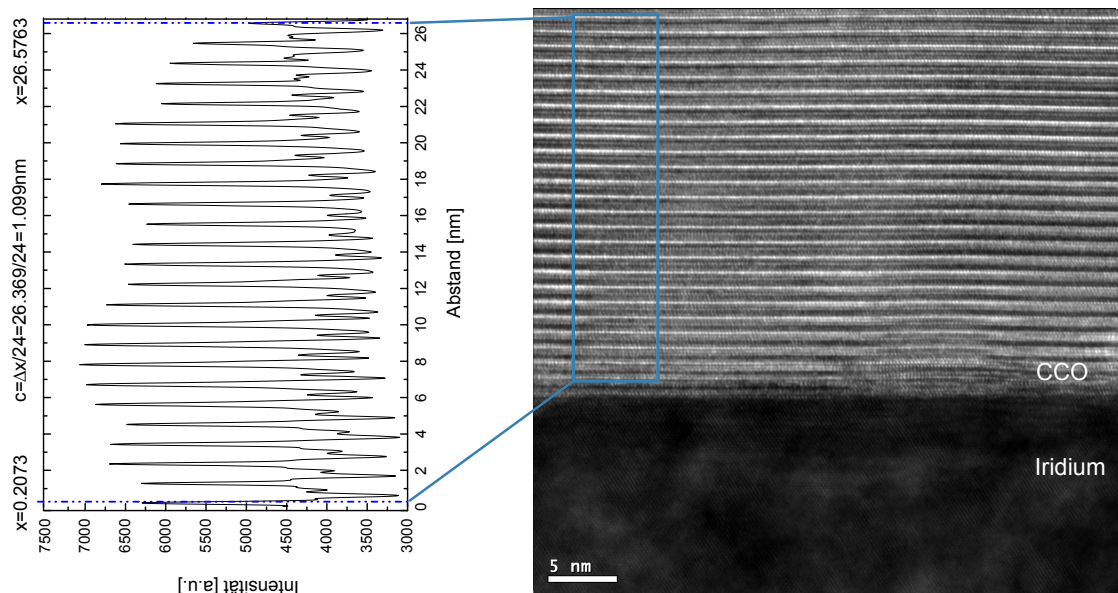


Abb. 5.47: Hochauflösende TEM-Abbildung der $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht auf Ir. Das Inset zeigt die Auswertung des blau eingerahmten Profils. Für den Netzebenenabstand entlang der c-Achse konnte ein Wert von 1.099nm berechnet werden.

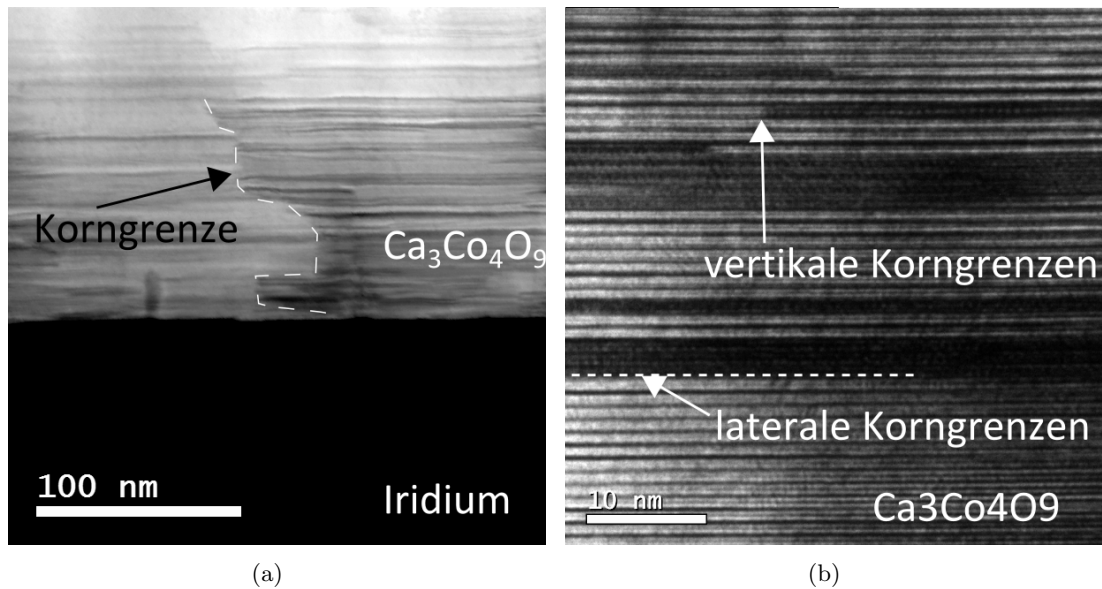


Abb. 5.48: Die Abbildungen zeigen (a) eine niedrigaufgelöste TEM-Aufnahme zur Verdeutlichung unterschiedlich rotierender Körner, (b) eine hochauflösende Aufnahme.

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ direkt auf die Ir-Schicht aufwächst. Eine Profilanalyse ergibt für den Netzebenenabstand entlang der c-Achse einen durchschnittlichen Wert von 1.099 nm, der damit ebenfalls im Bereich bereits in der Literatur veröffentlichter Werte für TEM-Analysen liegt [78].

Besonders kontrastreiche Bereiche, die beim Wachstum auf kubischem YSZ zu beobachten waren, sind auch hier zu erkennen. Abbildung 5.48a) zeigt eine niedrig aufgelöste Aufnahme eines vom Substrat ausgehenden Hell-Dunkel-Bereichs. Die Orientierungsinformation ist aufgrund des kristallinen Wachstums, das direkt auf dem Substrat beginnt, zwingend substratabhängig. Darüber hinaus finden sich Bereiche innerhalb des Wachstums entlang der c-Achse, die indizieren, dass Rotation auch von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Schicht zu $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Schicht stattfindet. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass Überschneidungen zwischen Wachstum entlang der c-Achse und lateralem Wachstum diese Schicht-auf-Schicht-Rotationen hervorrufen. In diesem Fall wäre auch diese Rotation wieder substratabhängig.

Eine STEM-Analyse (siehe Abbildung 5.49) zeigt den Konzentrationsverlauf der Elemente **Zirkon**, **Cobalt**, **Calcium**, **Iridium** und Sauerstoff **O**. Die Sauerstoffkonzentration endet dabei am jeweiligen Interface zwischen Ir- $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ und Ir/YSZ. Es sind keine Anzeichen einer etwaigen Diffusion von Calcium oder Cobalt in die Ir-Schicht zu erkennen. Minimale Spuren schichtfremder Elemente können präparationsbedingt nicht vollständig ausgeschlossen werden und sind daher zu vernachlässigen.

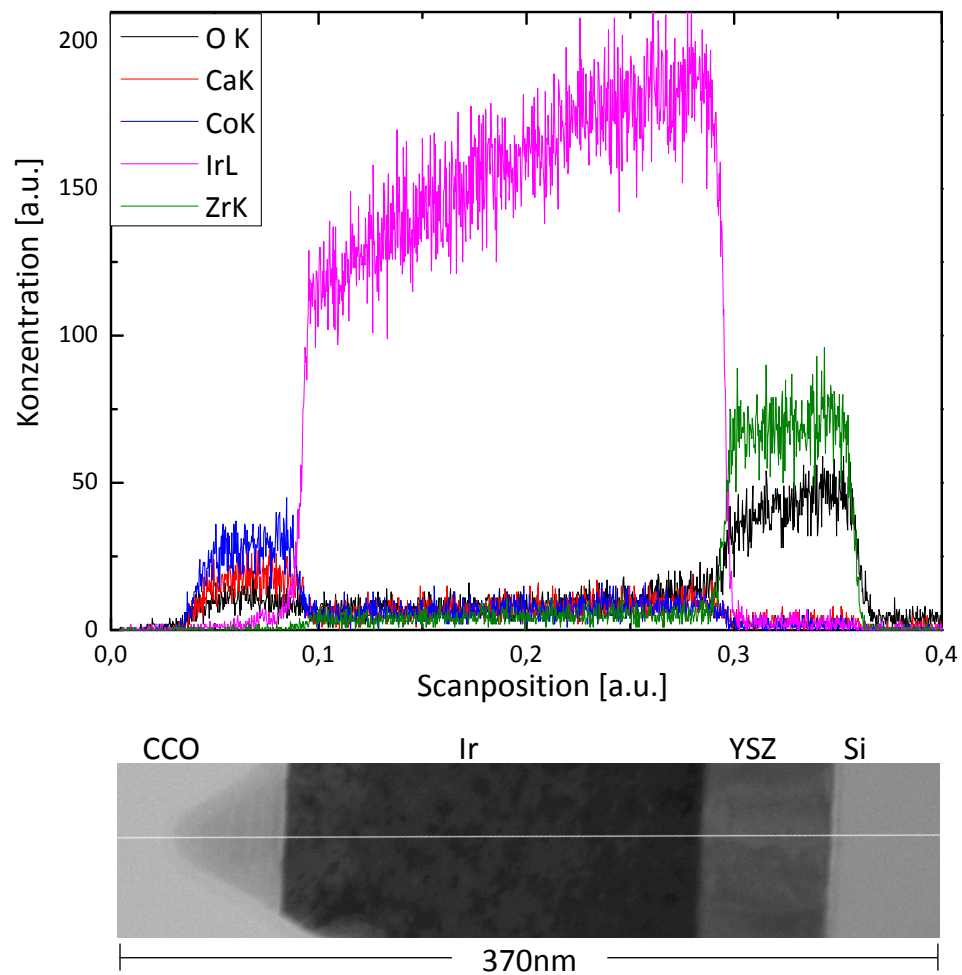


Abb. 5.49: Ausschnitt einer STEM-Aufnahme (unten) mit dazugehöriger Auswertung. Sauerstoff ist nur in der YSZ- und der CCO-Schicht detektiert worden. Eine Ir Diffusion kann anhand der Analyse weitestgehend ausgeschlossen werden, genauso verhält es sich mit Calcium und Cobalt.

5.3.2 Modell für das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf Ir/YSZ/Si

Aufgrund der Tatsache, dass Ir eine Gitterkonstante von 0.384 nm aufweist und der in diesem Kapitel vorgestellten Erkenntnissen, muss das unter 5.2.3 vorgestellte Wachstumsmodell in-plane orientierter $Ca_3Co_4O_9$ -Schichten ebenfalls angewendet werden, jedoch mit einer im folgenden erörterten Anpassung. Da im Rahmen der durchgeführten XRD-Untersuchungen hinsichtlich der Orientierung der thermoelektrischen $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht eine Verdrehung um 15° relativ zum Ir/YSZ/Si-Substrat festgestellt wurde (siehe dazu die Abbildungen 5.43 und 5.44), muss diese Verdrehung im Modell ebenfalls berücksichtigt werden. Eine Berechnung der Fehlanpassungen anhand der Formel $\frac{a_{Ir} - a_{CoO_2}}{a_{Ir}}$ unter Berücksichtigung der 15° Rotation führt zu drei gleichwertigen Orientierungen bezüglich des Gittermisfit. Nebestehende Abbildung 5.50 zeigt diese drei äquivalenten Orientierungsmöglichkeiten. Für die jeweils korrespondierenden Gitter-Fehlanpassungen ergeben sich Werte von $Ir [110] \parallel CoO_2 [100]$ -3.9% entlang der Diagonalen des Hexagons und 11% entlang des Apothemas des Sechsecks (5.50a). Durch eine Rotation der $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht um 30° bezüglich der Anordnung in Abbildung 5.50a finden sich für die Orientierung $Ir [\bar{1}\bar{1}0] \parallel CoO_2 [\bar{1}\bar{3}0]$ Fehlanpassungen von -2.9% und 9.8% (5.50b). Eine weitere Rotation um 30° entspricht der Orientierung $Ir [110] \parallel CoO_2 [130]$ und führt zu Werten von -2.9% und 9.8% (5.50c). Dadurch kann das erste Modell des Wachstums von in-plane orientiertem $Ca_3Co_4O_9$ erfolgreich auch auf Ir/YSZ/Si-Substrate übertragen werden.

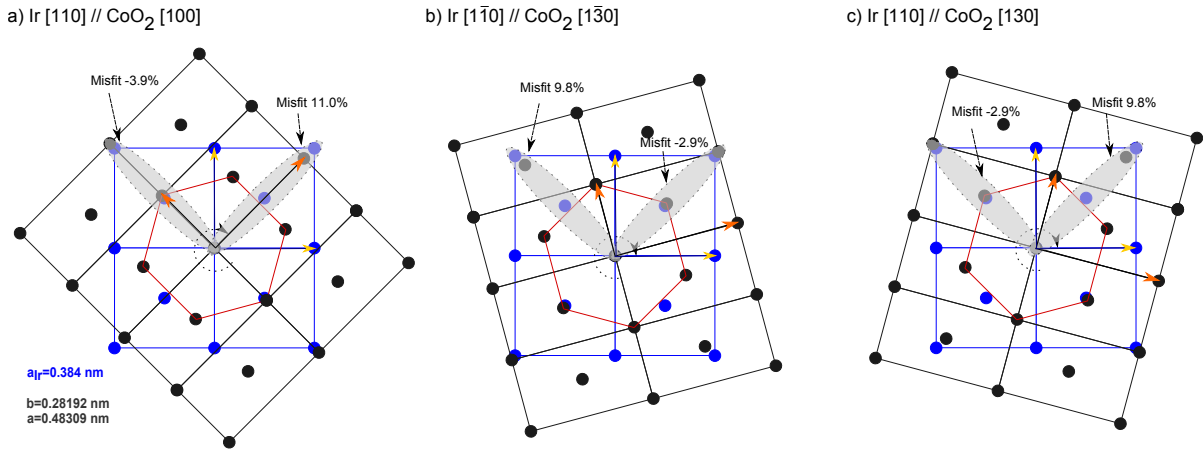


Abb. 5.50: Schematische Darstellung der Einheitszellenanordnung für die pseudo-hexagonale $[CoO_2]$ -Unterstruktur auf der (001)-Oberfläche von Ir. a) In der $Ir [110] \parallel CoO_2 [100]$ -Konfiguration beträgt der maximale Misfit 11% bzw. -3.9%. b) und c) In den beiden anderen Konfiguration $[\bar{1}\bar{1}0] \parallel CoO_2 [\bar{1}\bar{3}0]$ und $[110] \parallel CoO_2 [130]$ beträgt der maximale Misfit jeweils 9.8% bzw. -2.8%.

5.3.3 Elektrische Widerstandsmessungen von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ auf Ir/YSZ/Si

Für Messungen des elektrischen Widerstands zwischen Ir und CCO wurden spezielle Messchips hergestellt. Auf diese Weise sollte identifiziert werden, ob ein ohmscher Widerstand vorliegt, da die auf Ir gewachsenen $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Dünnschichten andernfalls nicht als elektrische Kontakte effizienter thermoelektrischer Generatoren in Frage kämen. Die Vorbereitung dieser Analysen erforder-

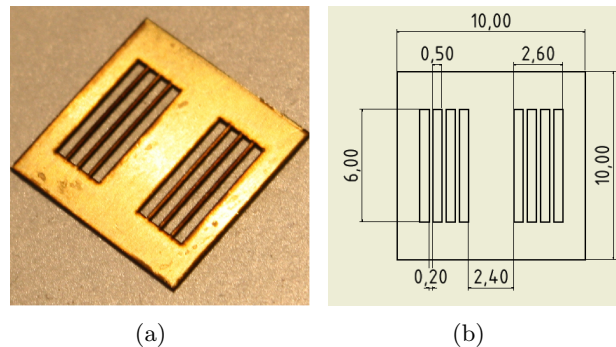


Abb. 5.51: Mit Hilfe eines Lasercutters angefertigte Messingmaske. Daneben findet sich eine technische Zeichnung der Maske mit den exakten Maßen in mm

te die Herstellung spezieller Messchips, um das Ir/YSZ/Si-Substrat so zu präparieren, dass nur noch Ir-Kontaktstreifen auf der YSZ-Schicht stehen bleiben. Zu diesem Zweck wurden zunächst Masken mittels Laserschneiden aus einer Messingfolie angefertigt (siehe Abbildung 5.51). Die Ir/YSZ/Si-Substrate wurden in $1 \times 1 \text{ cm}^2$ große Stücke geschnitten und anschließend zusammen mit den fertigen Masken auf einem Sputterprobenteller fixiert. In der Rf-Sputterkammer fand daraufhin eine Beschichtung der unmaskierten Substratbereiche mit etwa 300nm Aluminium statt. Im Anschluss folgte ein Trockenätzvorgang mit Ar-Ionen. Dafür musste der Probenteller in eine zweite Kammer transferiert werden, wo die mit Aluminium maskierten Substrate geätzt wurden, bis das Ir an den unmaskierten Stellen vollständig entfernt war und das darunterliegende YSZ wieder frei lag (siehe Abb.5.52). Den letzten Prozessschritt stellte die nasschemische Entfernung des restlichen Aluminiums dar. Für diesen Zweck wurden die präparierten Substrate in eine wie folgt zusammengestellte Aluminiumätzlösung gegeben:

$$\text{H}_3\text{PO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O} = 73\% : 3.1\% : 3.3\% : 20.6\% \quad (5.2)$$

Die in der Lösung enthaltene Salpetersäure oxidiert das Aluminium vollständig, währenddessen löst die Phosphorsäure das auf diese Weise entstandene Aluminiumoxid auf. Essigsäure dient in diesem Prozess der Benetzung und Pufferung der Salpetersäure. Über den Wasseranteil und die Temperatur wird die Ätzrate bestimmt. Diese betrug etwa 30nm/min (Rezeptur der Ätzlösung

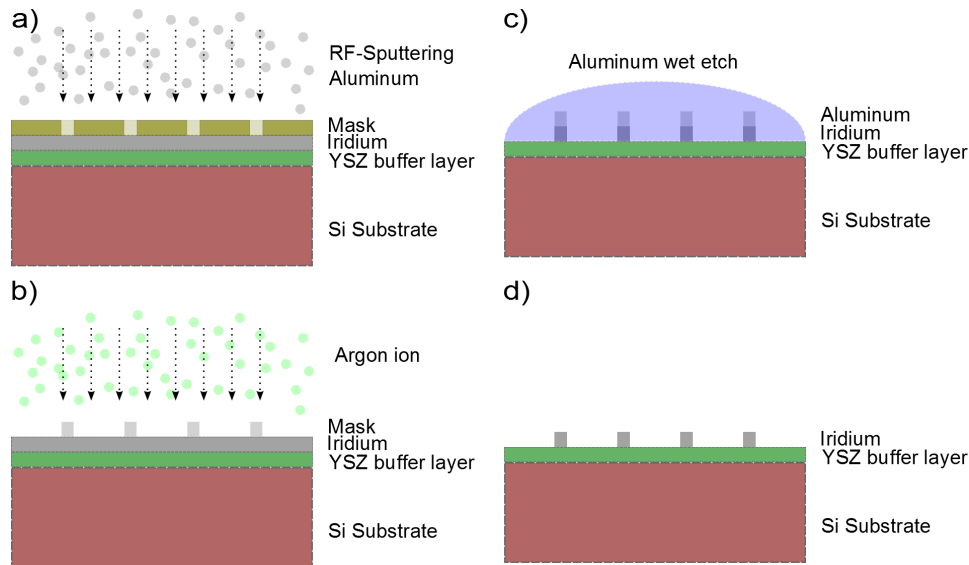


Abb. 5.52: Schematische Darstellung des Substratmaskierungsprozesses. Einer Beschichtung mit Aluminium (a) folgt ein Trockenätzverfahren (b), ehe durch nasschemisches Ätzen (c) die Endstruktur (d) erreicht wird.

entstammt der Webseite der MicroChemicals GmbH).

Der auf die beschriebene Weise angefertigte Messchip wurde schließlich in zwei gleichgroße Abschnitte mit jeweils vier Ir-Kontaktstreifen aufgeteilt. Diese Hälften wurden daraufhin unter Wachstumsbedingungen von 0.6 mbar Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} und 600°C mit $Ca_3Co_4O_9$ beschichtet. Dabei gewährleistet die Maskierung exakt mittiges Aufwachsen des 80nm dünnen Films der Maße $0.8\text{mm} \times 5$ auf dem vorbereiteten Chip. Abbildung 5.53a zeigt den temperaturabhängigen Verlauf einer Zwei-Punkt-Messung am Keithley 4200 SCS zur Ermittlung der U-I-Kennlinie. Zu diesem Zweck wurden die goldbeschichteten Messspitzen auf den ersten und letzten Ir-Streifen angebracht. Die Graphik zeigt zwischen 90K und 300K durchgeführte Messungen, welche aufgrund des linearen Kurvenverlaufs die Existenz eines perfekten ohmschen Kontaktes beweisen. Die Stromdichte erreicht bei Raumtemperatur Werte von bis zu 722Acm^{-2} . Dabei ist eine Abnahme des elektrischen Widerstands bei steigender Temperatur deutlich zu erkennen. Abbildung 5.54 zeigt zum Vergleich den Verlauf der berechneten Werte des elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von der Temperatur. Auch hier korreliert die Abnahme des elektrischen Widerstands mit einem Anstieg der Temperatur. Von anfänglich etwa $4\text{k}\Omega$ bei 90K reduziert sich der Wert auf etwa $1.5\text{k}\Omega$ bei Raumtemperatur. Um eine eventuelle Beeinflussung der Ergebnisse durch das Substrat auszuschließen, wurde darüber hinaus eine 2-Punkt-Messung zwischen einem Ir-Streifen und einem von YSZ befreiten Bereich des Siliziumsubstrats durchgeführt (siehe Abbildung 5.53b). Diese Messung zeigt jedoch erheblich

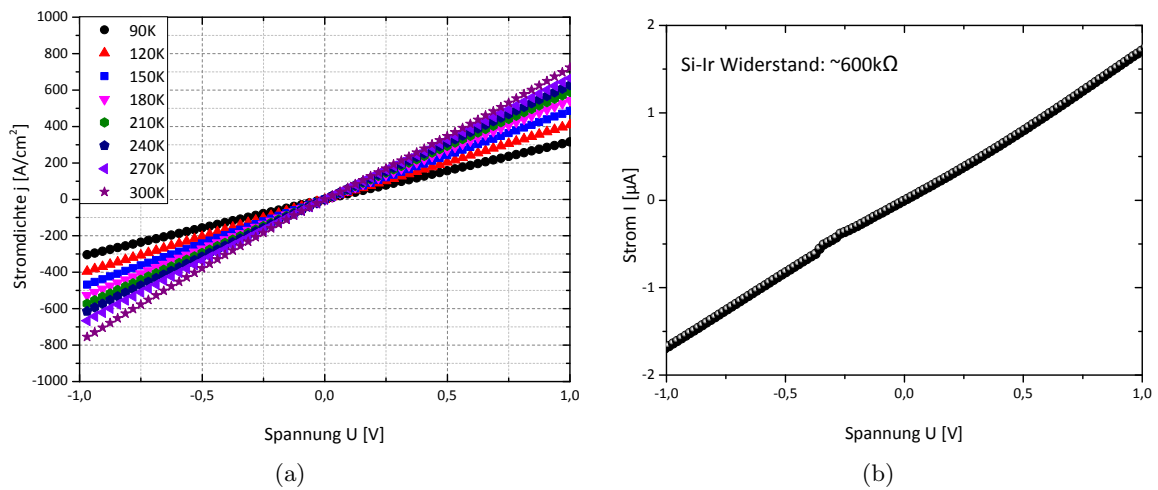


Abb. 5.53: a: Stromdichte-Spannungs-Messungen bei verschiedenen Temperaturen. b: Messung zwischen Substrat und Metallstreifen

höhere Widerstände von etwa $600\text{k}\Omega$. Dadurch erscheint ein parasitärer Stromfluss über das Substrat vernachlässigbar.

Die Ir-CCO Kontakt I-V Charakteristik wurde anhand einer 4-Punkt-Messung bestimmt. Zu diesem Zweck wurde der Strom variiert und die Spannung entsprechend dem Inset aus dem Graph 5.54b abgegriffen. Aufgrund der Tatsache, dass lediglich der Kontaktwiderstand ge-

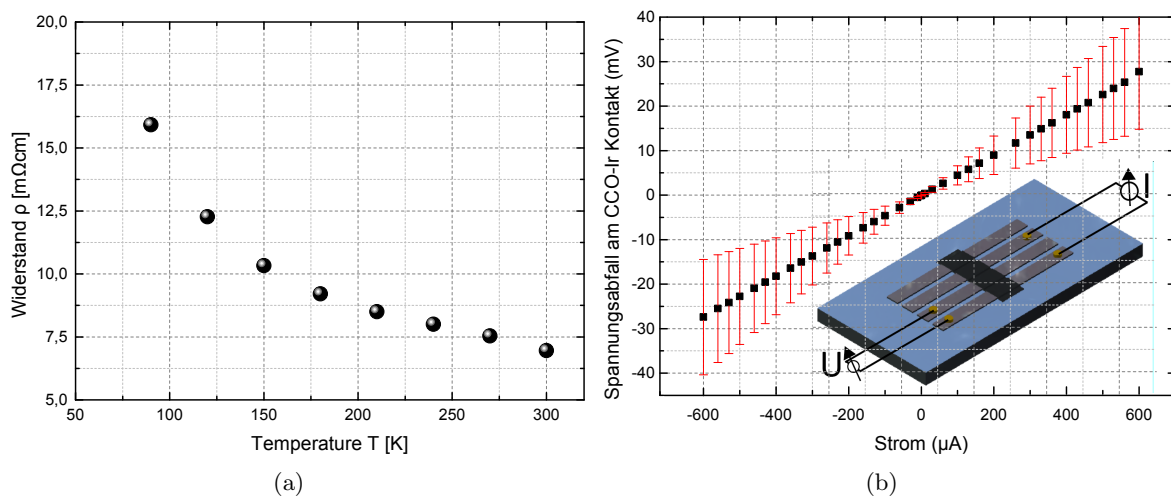


Abb. 5.54: Der Plot (a) zeigt die graphische Darstellung der Berechnungen zum temperaturabhängigen Verlauf des elektrischen Widerstands 5.53. In b) wird der lineare Ir-CCO Kontakt Widerstand illustriert.

messen werden sollte, wurde der Flächenwiderstand entsprechend berechnet und vom elektrischen Gesamtwiderstand abgezogen. Die Fehlerbalken resultieren dabei aus einer Unsicherheit, die sich aus den nicht exakt definierbaren Abständen zwischen den Kontakten ergibt. Die damit gewonnen Messwerte zeigen auch hier einen linearen Kurvenverlauf, der für den Flächenkontaktwiderstand Werte im Bereich von $0.18\Omega \pm 0.09\Omega$ liefert. Für die Weiterentwicklung thermoelektrischer Generatoren bedeutet dies, dass eine verlustarme Kontaktierung epitaktisch gewachsener Schichten möglich ist. Dadurch können neue Wege bezüglich Herstellung und Design thermoelektrischer Generatoren basierend auf Dünnschichtoxiden erschlossen werden.

5.3.4 Diskussion der Ergebnisse: Schichtwachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf kubi-schem Ir/YSZ/Si

Das direkte Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf einem Metallfilm wurde bisher — soweit der Litteraturrecherche zu entnehmen ist — noch nicht umgesetzt und stellt damit eine völlig neuartige Möglichkeit der Schichtsynthese dieses Thermoelektrikums dar. Dieser erstmalige Nachweis erfolgreichen epitaktischen Wachstums auf einem Metall wie Ir eröffnet bisher ungeahnte Freiheiten hinsichtlich des Designs thermoelektrischer Generatoren.

Nach vorheriger Ermittlung der optimalen Wachstumsbedingungen bestätigt eine Analyse mittels $\theta - 2\theta$ -Scan durch Detektion charakteristischer (00l)-Röntgenreflexe von $Ca_3Co_4O_9$ den Erfolg des epitaktischen Wachstums und ermöglicht so die reproduzierbare Herstellung epitaktischer Dünnschichten auf Ir (Abb. 5.42). Weitere Röntgenanalysen belegen eindeutig die Existenz der zwölf charakteristischen Reflexpaare, die bereits beim Wachstum des thermoelektrischen Oxids auf YSZ beobachtet werden konnten (siehe Abbildungen 5.24 und 5.25). Allerdings wächst $Ca_3Co_4O_9$ bei Verwendung von Ir/YSZ/Si-Substraten mit einer Rotation von 15° relativ zum epitaktischen Ir-Film auf dem YSZ/Si-Substrat auf. AFM-Aufnahmen konnten zwar keine eindeutigen Beweise der 30° Rotationsbeziehung der zwölf Reflexpaare liefern, deuten diese jedoch an.

TEM-Untersuchungen belegen direktes Wachstum des thermoelektrischen Dünnschichtfilms auf Ir ohne etwaige Zwischenschicht. Ebenfalls zu erkennen sind Hell-Dunkel-Bereiche (siehe Abb. 5.48b), die bereits bei TEM-Aufnahmen von YSZ/Si-Substraten (siehe Abbildungen 5.29 und 5.30) zu beobachten waren. Diese Kontraste bekräftigen die Vermutung, dass es sich hierbei um gegeneinander azimuthal verdrehter Domänen handelt. EDX-Aufnahmen entlang der cross-section Probe von $Ca_3Co_4O_9$ auf Ir/YSZ/Si deuten indes auf keinerlei Diffusionsprozesse zwischen aufgewachsener Schicht und Substratschicht hin. Es kommt demnach auch bei hohen Wachstumstemperaturen von etwa 600°C zu keiner Diffusion und dadurch bedingter Degeneration der thermoelektrischen Schicht bzw. des Metallkontaktes (siehe Abbildung 5.48c).

Anhand der im Verlauf struktureller Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse (siehe Kapitel 5.3.1) konnte ein Modell zur Beschreibung des $Ca_3Co_4O_9$ -Schichtwachstums auf der Ir-Schicht hergeleitet werden, das ein Äquivalent zu dem in Kapitel 5.2.3 vorgestellten Modell des Wachstums auf YSZ darstellt. Durch die 15° Rotationsanpassung, die auch röntgenanalytisch detektierbar ist, ergeben sich ähnliche Misfit-Werte wie bereits für das Schichtsystem $Ca_3Co_4O_9$ -YSZ/Si. Auf diese Weise stützt und bestätigt sich die Theorie der Modelle gegenseitig. Es ist demnach nicht nur möglich, $Ca_3Co_4O_9$ auf Ir ohne Zwischenschicht aufzuwachsen, sondern bei optimalen Wachstumsbedingungen (600°C und $p_{O_2} = 0.6\text{mbar}$) auch eine in-plane Epitaxie zu provozieren, wodurch sich die Eigenschaften der aufgewachsenen thermoelektrischen Schicht in Bezug auf elektrische in-plane Leitfähigkeit signifikant verbessern lassen (siehe dazu auch 5.2). Außerdem wurden bei den ω -Scans der Dünnsfilme mit $\omega = 0.67^\circ$ im Vergleich zu dem Schichtsystem $Ca_3Co_4O_9$ /YSZ(kub.)/Si (min. bei etwa 1.2°) außerordentlich gute Werte gemessen. Vergleiche mit der Literatur zeigen, dass soweit bekannt nur epitaktisch auf $Al_2O_3(001)$ mittels PLD gewachsenes $Ca_3Co_4O_9$ mit Rockingkurvenwerten von 0.6° ähnlich gute Werte zeigt [73]. Weitere Beschreibungen in der Literatur legen nahe, dass der elektrische Kontaktwiderstand durch Verunreinigungen, Gitterfehlanpassungen und der Orientierung beeinflusst wird [164]. Des Weiteren kann es während des Betriebs eines thermoelektrischen Generators zu Rissbildung und Delaminierung kommen [165]. Zusätzlich spielen Diffusionsprozesse und Reaktionsfreudigkeit der kontaktierten Materialien eine Rolle [166, 167]. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass es bei den hier ausgewerteten Proben weder zu Diffusion bzw. Reaktion noch zu signifikanter Rissbildung am Interface trotz der sehr hohen Herstellungstemperatur von 600°C kommt. Das Fehlen einer Zwischenschicht an der Grenzfläche zwischen Ir und $Ca_3Co_4O_9$ wurde auch durch HR-TEM Aufnahmen eindeutig bestätigt.

Ferner zeigt das Modell für das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf Ir, dass Epitaxie trotz der dargestellten Gitterfehlanpassung möglich ist, wovon nicht nur die thermoelektrischen Eigenschaften profitieren, sondern auch der Elektroden-Kontakt. Des Weiteren zeigt das Modell, dass die in-plane Epitaxie von der $[CoO_2]$ -Unterstruktur ausgeht. Die Leitung erfolgt wie bereits in Kapitel 2.3.3 erwähnt ausschließlich über die CoO_2 -Schichten, wobei das steinsalzartige Ca_2CoO_3 als Ladungsträgerreservoir für Löcher dient. Diese Unterstruktur ist im Gegensatz zur elektrisch isolierenden steinsalzartigen Zwischenschicht elektrisch hochleitfähig und bildet daher mit dem Metall Ir einen verlustarmen elektrischen Kontakt. Zudem konnte im Rahmen von Messungen der Kontaktleitfähigkeit ohmsches Verhalten nachgewiesen werden. Aufgrund der Epitaxie dieser Materialkombination kann von einem optimierten elektrischen Kontakt ausgegangen werden. Damit leistet der elektrische Kontakt einen wesentlichen Beitrag zur Minimierung des elektrischen Gesamtwidestands im thermoelektrischen Modul. Gleichzeitig entsteht an den Kontaktflächen durch geringere elektrische Widerstände lokal weniger Joulsche Erwärmung,

so dass vor allem auf der kalten Seite des thermoelektrischen Generators keine zusätzlichen Wärmequellen entstehen. Somit eignen sich die hergestellten Kontakte als Bestandteil progressiver Generatoranwendungen.

5.4 Hochtemperatur All-Oxide Thermogenerator

Zur Verdeutlichung der Nutzbarkeit von hochdotiertem Strontiumtitanat und $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ unter Verwendung von Ir als Kontaktmaterial wurde der Prototyp eines All-Oxide Thermogenerators hergestellt, um auf diese Weise eine Ermittlung der verfügbaren temperaturabhängigen elektrischen Spannungen zu ermöglichen. Zu diesem Zweck wurde ein zuvor vorgestellter Vierkontaktchip so präpariert, dass lediglich ein Kontakt für den Ladungsträgeraustausch verbleibt. Anschließend wurden die beiden gegenüberliegenden Seiten des Strontiumtitanat/Ir-Substrats unter vorab festgelegten Bedingungen mit jeweils einem thermoelektrischen Material beschichtet. Abbildung 5.55a zeigt den genauen Aufbau des fertiggestellten Messchips. Die dunklere Schicht stellt dabei das $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ dar. Zur Messung der Thermospannung wurde der Chip in

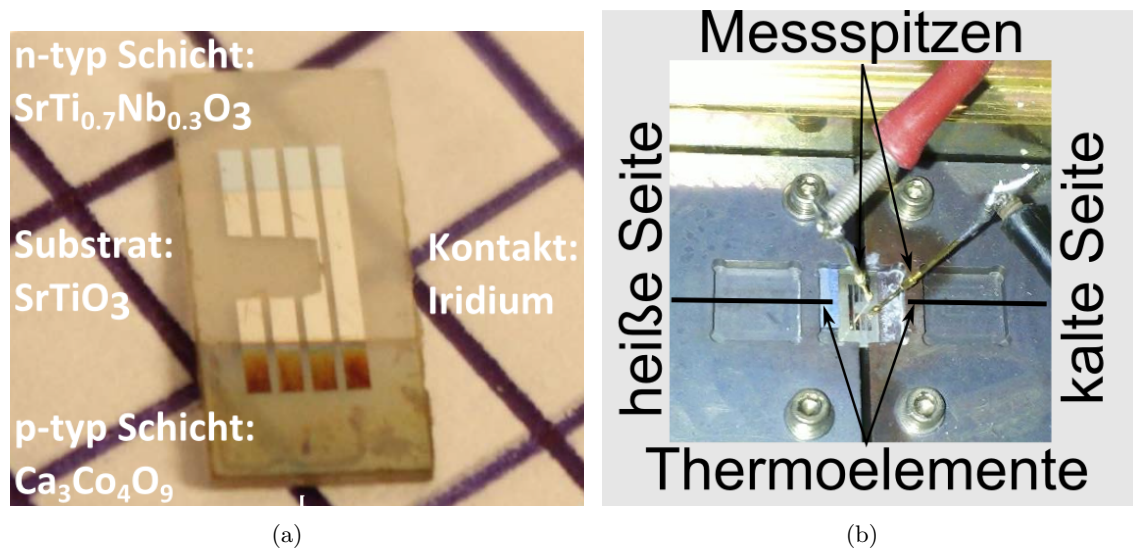


Abb. 5.55: Darstellung des Messchips (a) und der Messkonfiguration (b)

einem heizbaren Kupferblock auf eine mit Thermoleitpaste gefüllte Aussparung gesetzt und an einer Seite aufgeheizt. Die gegenüberliegende, durch einen 1mm Spalt getrennte Seite blieb unbeheizt. Dadurch konnte ein Temperaturgradient von etwa 175°C erreicht werden. Während der Heizphase wurden an den getrennten Kontaktierungen durch zwei goldbeschichtete Federmessspitzen fortlaufend die Messungen der Thermospannung durchgeführt (siehe Abbildung 5.55b). Der Kurvenverlauf dieser Messung ist in Abbildung 5.56a dargestellt. Bis zu einem Temperaturgradienten von 125°C steigt die gemessene Spannung linear an. Der Verlauf der elektrischen Spannung macht daraufhin einen Knick und steigt dann bis zur höchstmöglichen Temperaturdifferenz etwas steiler an. Zu beachten ist, dass sowohl Hin- als auch Rückweg nahezu gleiche Spannungen liefern.

Bei $\Delta T = 100\text{K}$ erreicht die Spannung einen Wert von etwa 25mV . Dies würde eine Thermospannung von $250\mu\text{V/K}$ für das Gesamtsystem bedeuten. Wird dieser Wert durch den Faktor 2 geteilt, ergibt sich eine Thermospannung von $125\mu\text{V/K}$ für jedes Thermoelektrikum. Dieser Wert liegt im Bereich realistischer Kenngrößen für das n-typ Material $\text{SrTi}_{0.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_3$ und das p-typ System $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Auf polierten SrTiO_3 -Substraten wären ferner transparente Generatoren vorstellbar. Wird zusätzlich das bereits in den vorherigen Kapiteln dargestellte Optimierungspotential ausgeschöpft und darüber hinaus neue, verbesserte Chipdesigns eingeführt, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ein weiterer Performancegewinn erreicht werden.

Sollte das epitaktische Wachstum von hoch-dotiertem Strontiumtitanat zukünftig auch auf YSZ gelingen, ist die Integration von TEGs auf Grundlage thermoelektrischer Oxide in die Siliziumtechnologie realisierbar. Die Vorstellung dieses TEG-Demonstrators zeigt eindrucksvoll das Potential, dass diese Technologie in dieser Materialzusammensetzung hat und zukünftig haben kann.

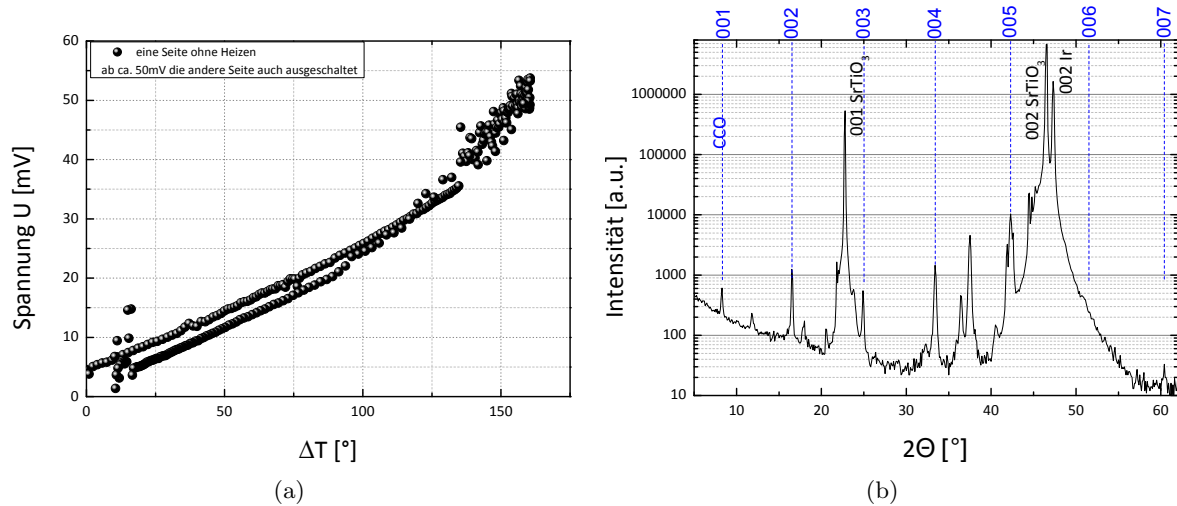


Abb. 5.56: In a) ist der gemessene Spannungsverlauf des TEG-Demonstrators bei unterschiedlichen Temperaturdifferenzen dargestellt. Der Röntgenscan in b) zeigt die (00l)-Reflexe für $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ und Strontiumtitanat des vorgestellten TEGs.

5.5 Weitere Ergebnisse: Schichtwachstum von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ auf tetragonalem YSZ/Si

Die Durchführung der nachfolgend beschriebenen Versuchsreihen zum Wachstum von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ auf tetragonalem YSZ fand in einer zum Kapitel 5.2 unterschiedlichen Vakuumkammer statt. Deshalb mussten hierfür die passenden Prozessparameter erneut ermittelt und der Erfolg des Wachstums mittels XRD, RBS, AFM und TEM bestätigt werden. Erste Untersuchungen der elektrischen Performance geben Aufschluss über den Nutzen der hergestellten Dünnschichten im Hinblick auf thermoelektrische Applikationen.

Optimierung der Prozessparameter

Die folgenden Abschnitte widmen sich den Ergebnissen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Wachstumsversuche von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ auf tetragonalem YSZ/Si. Zunächst galt es, durch Modifikation der Prozessparameter die idealen Wachstumsbedingungen zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurden der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} in der Ablationskammer und die Substrattemperatur während des Wachstumsprozesses verändert. Abbildung 5.57 zeigt XRD- $\theta - 2\theta$ -Scans für Proben, die unter Variation des Drucks p_{O_2} hergestellt wurden. Bei einer konstanten Temperatur von 475°C wurde der Druck p_{O_2} für die entsprechenden Proben sukzessive von 0.8 mbar auf 1.6 mbar in 0.2 mbar Schritten erhöht. Bei allen Proben wurde durch 5000 Laserpulse eine Schichtdicke von etwa 350 nm erreicht. Das einzig fremdphasenfreie Diffraktogramm war bei einem Druck von 1.2 mbar erkennbar. Alle Diffraktogramme zeigen jedoch (001)-Reflexe der $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Phase, was als Indikator für den allgemeinen Erfolg des Schichtwachstums aller Proben dieser Serie gewertet werden kann. Infolge unvermeidbarer Fehlorientierung während des Wachstums von tetragonalem YSZ erscheinen im Röntgendiffraktogramm zwei verschiedene Peaks für diese Schicht. Die Peakposition des ersten dieser Peaks liegt bei $2\theta = 34.8^\circ$ und entspricht dem (002)-Reflex von YSZ. Beim zweiten Peak handelt es sich um einen Anteil unterschiedlich orientiertem YSZ. Dieser Peak ist dem (110)-Reflex bei $2\theta = 35.2^\circ$ gleichzusetzen, jedoch ist dessen Intensität deutlich geringer, weshalb er in seinem Volumenanteil von untergeordneter Rolle sein sollte. Die Vergrößerung des (002)-Reflexes der $\theta - 2\theta$ -Scans in Abbildung 5.57 b) verdeutlicht die unterschiedlichen Intensitäten der verschiedenen Proben. Das Röntgenspektrum der bei 1.2 und 1.6 mbar p_{O_2} angefertigten Schichten zeigt die höchsten Peakintensitäten. Aufgrund der Tatsache, dass bei 1.6 mbar direkt links neben dem (002)-Reflex des YSZ/Si bei $2\theta = 34.3^\circ$ ein stark ausgeprägter Fremdphasenreflex erscheint, wurde für alle nachfolgenden Schichtherstellungsprozesse auf tetragonalem YSZ/Si der Sauerstoffpartialdruck 1.2 mbar gewählt. Das Maximum des (002)-Reflexes liegt bei $2\theta = 16.56^\circ$, woraus sich gemäß Gleichung 4.18 mit der Wellenlänge $K_{\alpha 1}$ ein Wert von 1.0822 nm für den Zellparameter c ergibt.

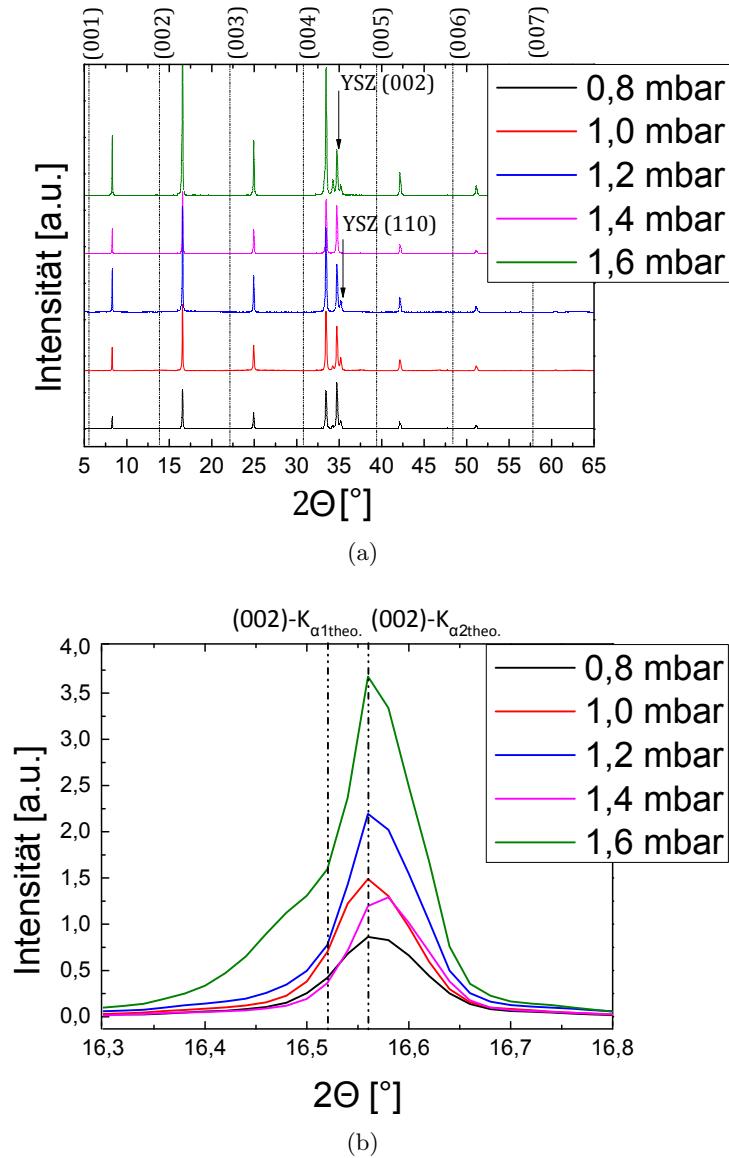


Abb. 5.57: a) XRD- θ – 2θ -Scan: Druckvariationsreihe für $Ca_3Co_4O_9$ gewachsen mittels PLD (5000 Laserpulse) auf tetragonalem YSZ/Si bei 475°C. Es sind sämtliche (00l)-Reflexe über dem Graphen indiziert. Zusätzlich ist der (002)-Reflex des YSZ/Si-Substrats gekennzeichnet. b) Genaue Auflösung des (002)-Beugungsreflexes normiert bzgl. des YSZ (002)-Reflexes

Im nächsten Schritt wurde bei konstantem Sauerstoffpartialdruck (1.2 mbar) die Substrattemperatur von anfänglich 375°C sukzessive um jeweils 50° auf 575°C erhöht. Die Messung der Temperatur erfolgte bei dieser Serie an einem speziell konzipierten Substrathalter und gibt daher nicht die exakte Substrattemperatur wieder, sondern lediglich einen empirischen Prozesswert.

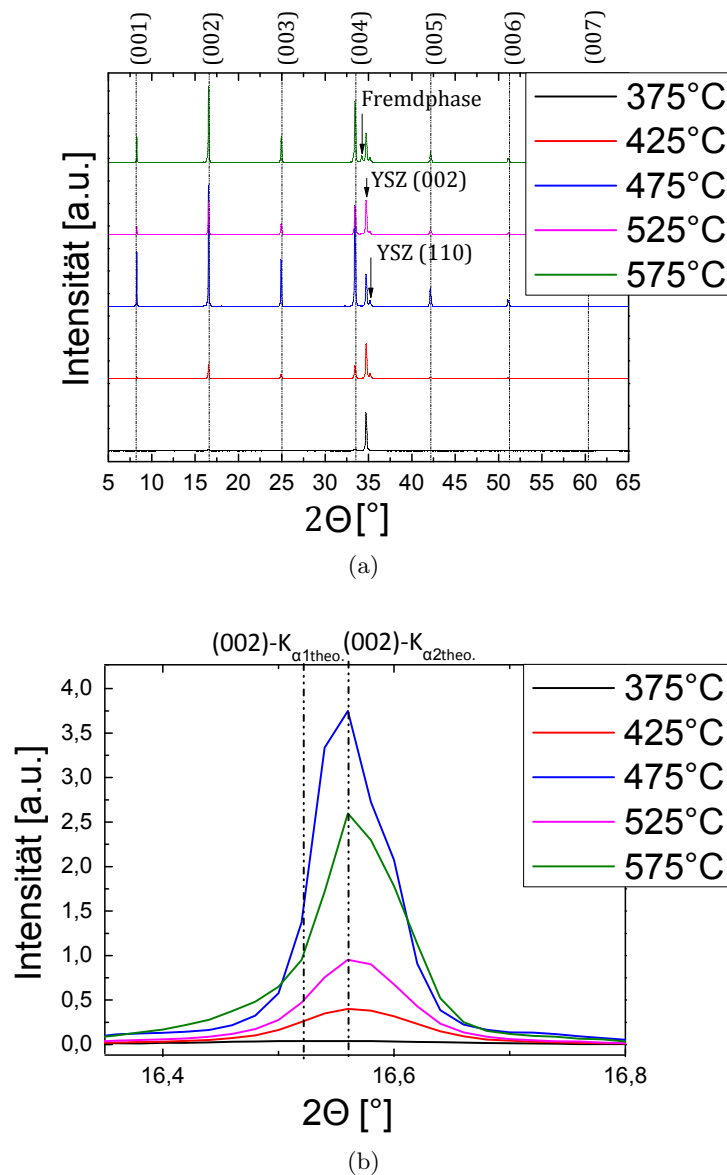


Abb. 5.58: XRD- θ – 2θ -Scans: a) Temperaturvariationsreihe für laserablatierte $Ca_3Co_4O_9$ -Schichten auf tetragonalem YSZ/Si. 5000 Pulse, 350nm Schichtdicke und 1.2 mbar Sauerstoffpartialdruck. (b) Genaue Auflösung des (002)-Beugungsreflexes normiert bezüglich des YSZ/Si (002)-Reflexes

Eine exakte Ermittlung der Substrattemperatur ist prozesstechnisch nicht möglich, da eine Beeinflussung der Beschichtung unumgänglich wäre. Kontaktlose Messversuche wie beispielsweise Pyrometermessungen sind sowohl aus Kostengründen als auch durch prozessbedingte dynamische Änderung der Emmisionsgrade der Oberfläche nicht zweckdienlich. Wie Abbildung

5.58 a) veranschaulicht, entspricht 475°C der optimalen Wachstumstemperatur. Die beiden bei Temperaturen unterhalb von 475°C angefertigten Proben weisen hingegen schwächere Reflexintensitäten auf. Diesen Abschwächungen liegt vermutlich unzureichende c-Achsen-orientierte Kristallinität zugrunde, so dass dieser Temperaturbereich als ungeeignet anzusehen ist. Oberhalb von 475°C treten vermehrt nicht zuordenbare Fremdphasen auf. Damit gilt auch dieser Bereich als suboptimal für das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ -Schichten mit einer optimalen c-Achsenorientierung. Die Vergrößerung des (002)-Reflexes der Temperaturvariationsreihe zeigt die Variation Intensitätsverteilung nochmals deutlich. Für die bei 375°C gewachsene Probe ist dieser Reflex kaum existent. Erst ab 425° ist ein leichtes (002)-Signal zu erkennen. Bei einer Temperatur von 475°C wird der intensivste Reflex erreicht, welcher – wie auch alle anderen – bei $2\theta = 16.56^\circ$ liegt. Demzufolge können ein Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} von 1.2mbar sowie eine Wachstumstemperatur von 475°C als optimale Prozessparameter für das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf tetragonalem YSZ angesehen werden.

Schichtqualitätsanalysen

Zur Analyse der durchschnittlichen Korngröße senkrecht zur Oberfläche der aufgewachsenen $Ca_3Co_4O_9$ -Schichten wurden die (004)-Reflexe der beiden Messreihen mit Hilfe der Scherrerformel (siehe Gleichung 4.20) ausgewertet. Bei gleichbleibender Gesamtschichtdicke ist der errechnete Wert jedoch ein klarer Indikator für die Schichtqualität, da bei einem optimalen c-Achsen-orientiertem Wachstum die berechnete Korngrenze der Schichtdicke entsprechen sollte. Einflussfaktoren könnten innerhalb der Schicht Stapelfehler oder Fremdphaseneinschlüsse sein. Auffällig ist jedoch, dass keines der Ergebnisse im Bereich der Schichtdicke von etwa 350nm liegt. Ein wesentlicher Grund dafür kann die Geräteauflösung mit seiner Linienbreite von 0.06° darstellen, so dass diese Ergebnisse nur in qualitativer Weise zu betrachten sind. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.59 graphisch dargestellt. Dabei erreichen die unter optimalen Prozessbedingungen gewachsenen Schichten die höchsten Werten mit einer Kristallitgröße von etwa 110nm (Temperaturvariationsreihe) und ca. 90nm (Druckvariationsreihe). Zu niedrige Temperaturen führen zu signifikant kleineren Körnern, jedoch sind im Hinblick auf die Korngröße auch zu hohe Temperaturen aufgrund von Fremdphasenbildung zu vermeiden. Ähnliche Ergebnisse liefert die Analyse der Druckvariationsreihe. Sind die unter dem niedrigsten Druck 0.8 mbar gewachsenen Körner im Durchschnitt kleiner als 60nm, erreicht die Korngröße unter optimalen Druckbedingungen durchschnittlich etwa 90nm. Da ebendieser Wert von 90nm bei einer Temperatur von 475°C entstanden ist, kann davon ausgegangen werden, dass gewisse Fluktuationen der Korngröße von Prozessreihe zu Prozessreihe zwar zu erwarten sind, die optimalen Wachstumsbedingungen jedoch immer die maximalen Korndurchmesser liefern. Suboptimale Druckverhältnisse

und Temperaturen beeinflussen die Korngröße dementsprechend negativ. Die gemessenen Werte

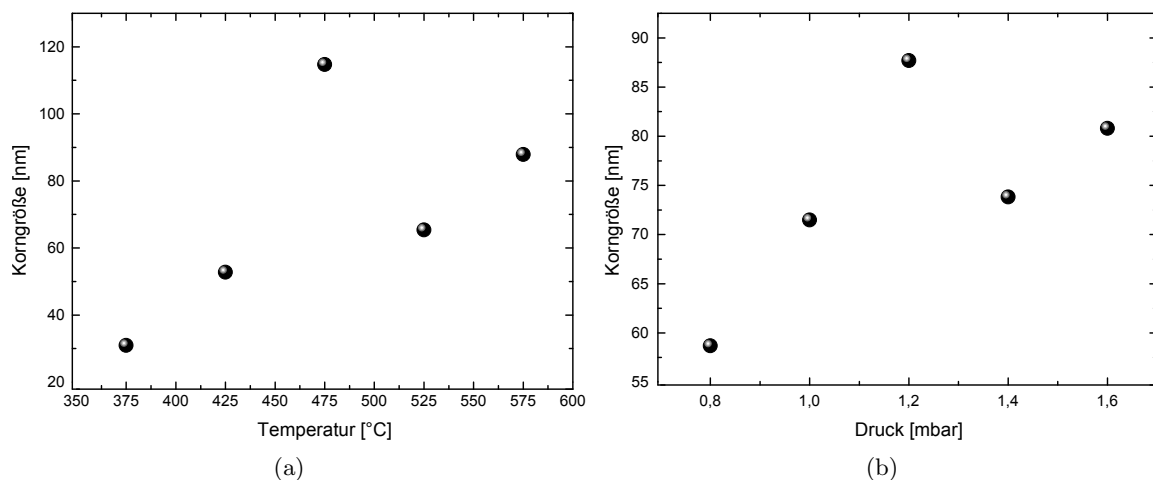


Abb. 5.59: a) Anhand XRD-Messungen ermittelte Korngrößenverteilung fünf verschiedener Proben mit einer Schichtdicke von 350nm in Abhängigkeit von der Temperatur b) Korngrößenverteilung in Abhängigkeit vom Sauerstoffdruck während der Wachstumsphase

der entsprechenden (004)-Reflexe, deren Halbwertsbreite sowie die genauen Korngrößen listet folgende Tabelle 5.4 auf. Die Stöchiometrie einer bei 475°C und 1.2 mbar Sauerstoffpartial-

Druckreihe				Temperaturreihe			
Druck (mbar)	2θ -(004)	FWHM (004)	Korngröße (nm)	Temperatur (°C)	2θ -(004)	FWHM (004)	Korngröße (nm)
0.8	33.44	0.1414	60	375	33.43	0.27	30
1.0	33.44	0.12	70	425	33.44	0.16	50
1.2	33.44	0.10	90	475	33.42	0.07	110
1.4	33.46	0.11	70	525	33.44	0.13	70
1.6	33.46	0.10	80	575	33.44	0.09	90

Tab. 5.4: Analyse der Messwerte anhand der Scherrer Gleichung

druck gewachsenen Probe wurde mit Hilfe der Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie ermittelt. Im Rahmen dieser Untersuchung sollte das theoretische Verhältnis von Calcium zu Cobalt von $Ca/Co = 0.75$ durch eine Messung bei 4.3 MeV und He^{2+} -Ionen bestätigt werden. Zudem müssen etwaige Fremdelemente, die durch kontaminierte Targets auf die Substratoberfläche gelangen können, ausgeschlossen werden. Die Simulation mittels XRump zielten in erster Linie auf das Anfitten der Ca- und Co-Peaks, sowie der Y- und Zr-Peaks ab. Auf die Sauerstoffbestimmung wurde verzichtet, da dieses Element sowohl in der neu aufgewachsenen Schicht als auch im Substrat vorkommt und damit ein Anfitten erschwert wird. Darüber hinaus kommt es bei der eingesetzten Energie zu Sauerstoffresonanzen, was ein anfitten zusätzlich erschwert. Die

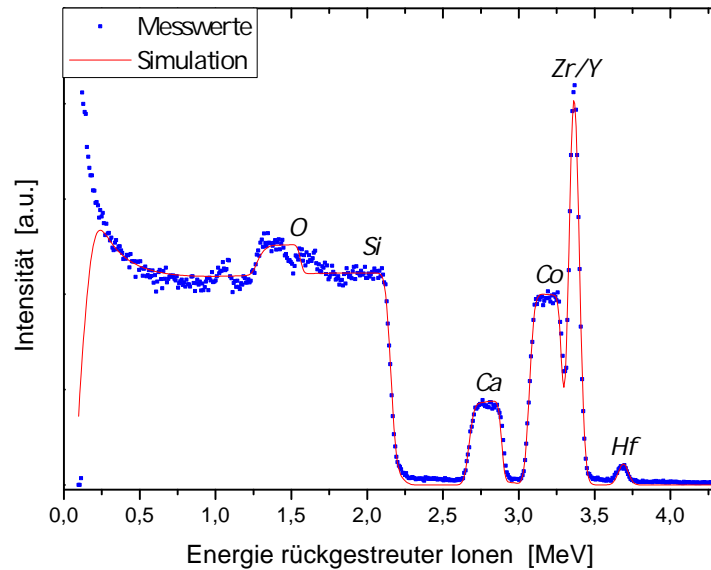


Abb. 5.60: Stöchiometrieauflösung mittels RBS. Die Messwerte sind blau, der Fit mittels XRump-Simulation ist rot dargestellt. Als Trägersubstrat diente Silizium mit (001)-Orientierung, auf dem eine Zwischenschicht tetragonales YSZ aufgewachsen wurde. Der Bereich zwischen 0 und 0.5 MeV konnte nicht angefitet werden, da dieser Bereich tief im Substrat liegt und durch Sekundärstreuprozesse dominiert wird.

Peaks in Abbildung 5.60 zeigen eine klare Auftrennung von Ca und Co. Da Y und Zr in ihren Massen von 88.91u bzw. 91.22u sehr ähnlich sind, überlagern sich die Peaks. Ganz rechts im Spektrum ist deutlich ein Peak zu erkennen, der dem Element Hf zugeordnet werden kann. Es liegt demnach keine Kontamination der $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht durch etwaige Fremdelemente vor. Die dem Ca sowie dem Co zuzuordnenden Peaks zeichnen sich durch ihre Intensität und ihr nahezu konstantes Plateau aus, was den Schluss zulässt, dass die beiden Elemente gleichmäßig in der Schicht verteilt sind. Mit Hilfe der XRump Simulation lässt sich ein Verhältnis Ca/Co von 0.82 ermitteln, was ein Co-Defizit von 8.5% bedeutet.

Die nächsten Untersuchungen galten der Charakterisierung der Schichtqualität einer unter optimierten Prozessbedingungen hergestellten Probe, die zu diesem Zweck im Seifert 3003PTS mit Parallelstrahlgeometrie vermessen wurde. Auswertungen mittels Rockingkurve und azimuthalem Scan sollten Aufschluss über die Textur des $-Ca_3Co_4O_9$ -Dünnsfilms geben.

Für die Rockingkurve wurde der (004)-Reflex ausgewählt und anschließend mit einem Pseudovoigt-Fit ausgewertet (siehe Abbildung 5.61 a). Die Halbwertsbreite beträgt demnach 0.58° . Der relativ niedrige Wert der Halbwertsbreite verdeutlicht eine in Bezug auf die Substratnormale

wenig verkippte Schicht und bestätigt damit den Erfolg des Wachstums hochkristalliner thermoelektrischer Oxidschichten gerade im Vergleich mit in der Literatur veröffentlichten Werten [73, 161]. Für einen azimuthalen Scan dieser Probe wurde der (112)-Reflex ausgewählt. Zu

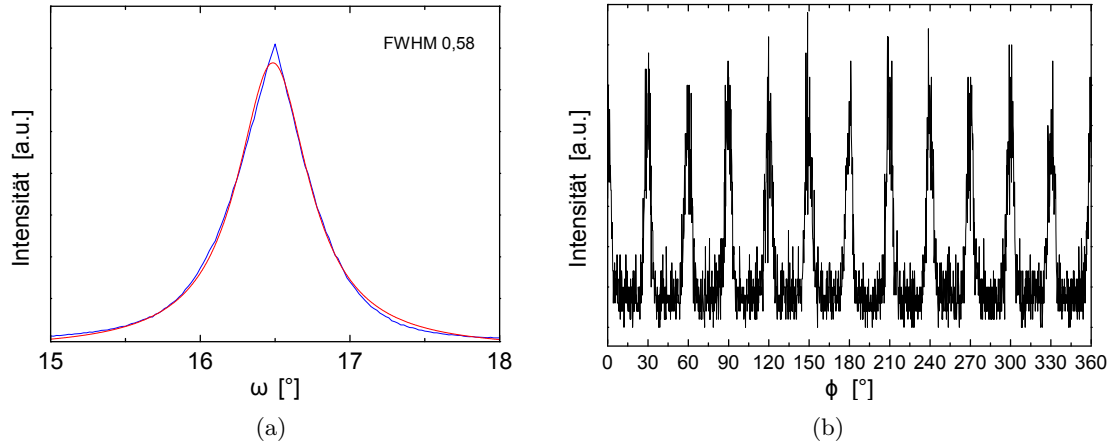


Abb. 5.61: a) Rockingkurve des (004)-Reflexes. b) Azimuthaler Scan einer bei optimalen Wachstumsbedingungen hergestellten Probe

diesem Zweck musste die Probe um den χ -Winkel von 54.38° verkippt und der Wert 33.20° für die 2θ -Position ausgewählt werden. Während einer automatischen Drehung der Probe in 1° -Schritten wurden die Röntgensignale aufgezeichnet. Der in Abbildung 5.61 b) dargestellte Scan zeigt zwölf Reflexe in äquidistanten Abständen von 30° . Diese Reflexe weisen auf in-plane Epitaxie hin, welche im vorhergehendem Kapitel 5.2 über das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf kubischem YSZ näher erläutert wurde.

Durch HR-TEM-Aufnahmen wurde versucht, weitere Kenntnisse über den Schichtaufbau des aufgewachsenen Dünnschicht zu erhalten. Dabei sollte insbesondere herausgefunden werden, ob es zur Entstehung einer Übergangsschicht zwischen Substrat und gewachsener $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht kommt. Die Aufnahme aus Abbildung 5.62 zeigt eine HR-TEM Querschnittsaufnahme des Schichtaufbaus. Zwischen $Ca_3Co_4O_9$ und tetragonalem YSZ/Si ist eine Zwischenschicht von etwa 4nm deutlich zu erkennen. Bei dieser Zwischenschicht kann es sich um die in Kapitel 2.3.3 Ca_xCoO_2 erwähnte Fremdphase handeln. Eine genaue Abstandsuntersuchung senkrecht zur Schicht entlang der c-Achse dieser Fremdphase ergibt einen Wert von etwa 0.53nm für die Distanz zwischen drei Monolagen, aus denen eine Zelle Ca_xCoO_2 besteht ($CoO_2 - Ca_x - CoO_2$ [168]). Der c-Achsen-Abstand der darüber liegenden Phase trifft mit 1.082nm den theoretischen Wert von $Ca_3Co_4O_9$ sehr gut.

Des Weiteren können anhand der Aufnahme Stapelfehler nachgewiesen werden. Diese werden jedoch häufig durch das Einbringen der Ca_xCoO_2 -Phase ausgeglichen, wie es auch hier zu sein

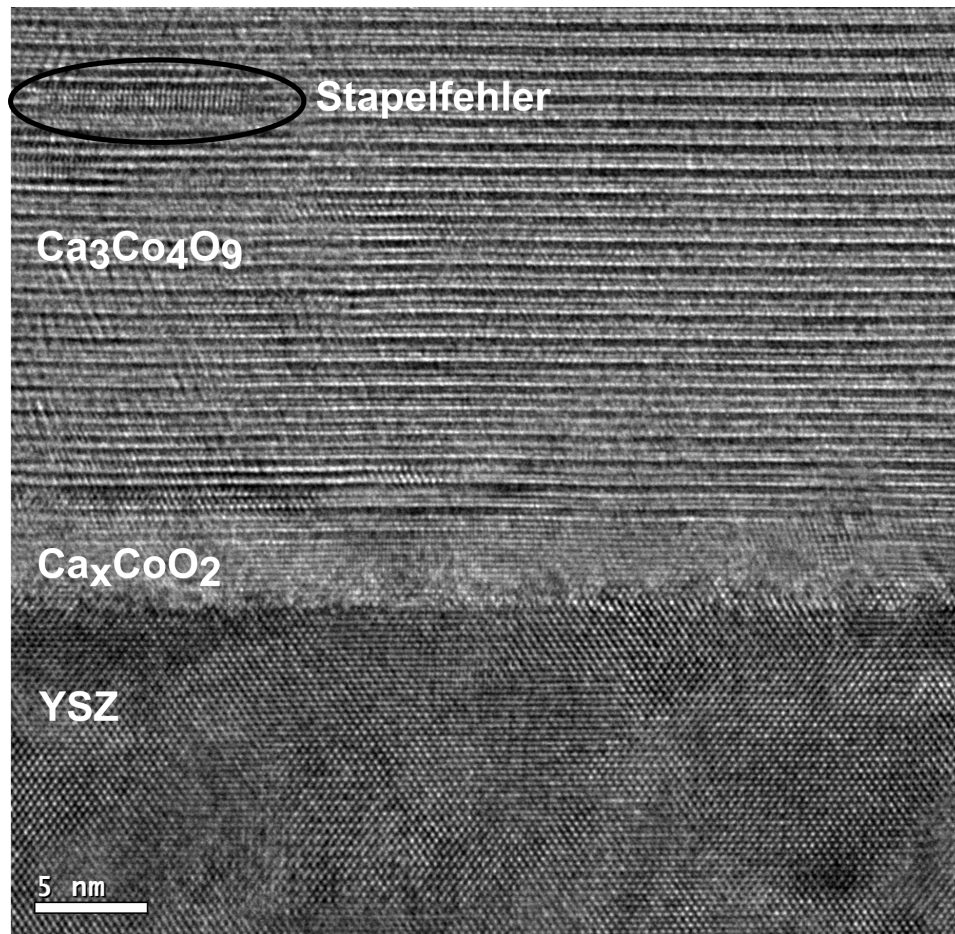


Abb. 5.62: HR-Transmissionselektronenmikroskopaufnahme eines auf tetragonalem YSZ gewachsenen $Ca_3Co_4O_9$ -Dünnsfilms bei optimal eingestellten Wachstumsbedingungen. Deutlich zu erkennen ist eine kristalline Zwischenschicht sowie Stapelfehler innerhalb der c-Achsenorientierten $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht.

scheint. Auch innerhalb der Stapelfehler beträgt der c-Achsenabstand 0.53 nm (siehe Abbildung 5.62 links oben).

Nachdem die Querschnittstruktur aufgelöst und analysiert wurde, soll eine Aufnahme der Oberflächenmorphologie weitere Erkenntnisse über die hergestellten Schichten liefern. Zu diesem Zweck wurde ein $1 \times 1 \mu\text{m}$ Probenausschnitt mittels Rasterkraftmikroskopie visualisiert. Wie aus Abbildung 5.63 ersichtlich wird, vollzieht sich das Ca_xCoO_2 -Wachstum nicht in kompletten Schichten mit jeweils glatten Oberflächen, eine Schicht besteht vielmehr aus unterschiedlichen Domänen. Es ist folglich von einem dreidimensionalen Wachstum auszugehen.

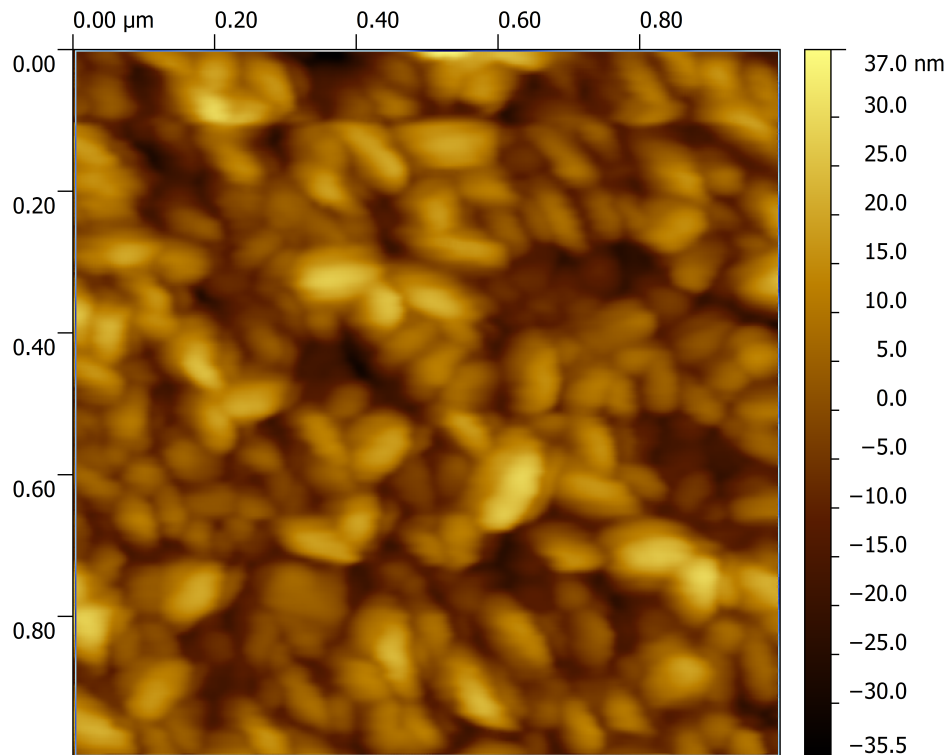


Abb. 5.63: Rasterkraftmikroskopaufnahme einer bei optimalen Prozessbedingungen aufgewachsenen Probe

Elektrische Messungen von $Ca_3Co_4O_9$ -Schichten auf tetragonalem YSZ/Si

Neben der oben beschriebenen Strukturanalyse bestätigen auch elektrische Messungen das erfolgreiche Wachstum des thermoelektrischen Dünnschichtoxids auf tetragonalem YSZ.

Mit Hilfe einer Vierpunktmessung wurde der elektrische Schichtwiderstand einer unter Idealbedingungen von $T = 475^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 1.2\text{ mbar}$ hergestellten Probe temperaturabhängig von 300K bis etwa 570K analysiert. Der Verlauf der Messung ist in Abbildung 5.64a) dargestellt. Von der Ausgangstemperatur bis etwa 500K bleibt der spezifische Widerstand konstant bei einem Wert von $6.8\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$. Wird diese Temperatur (500K) überschritten, steigt der spezifische Widerstand zunächst allmählich, dann schlagartig an. Bei einer Temperatur von 570K wird die Abkühlphase eingeleitet, da die Maximaltemperatur des verwendeten Messaufbaus erreicht ist. Auffällig ist hierbei die Tatsache, dass der spezifische Widerstand trotz sinkender Temperatur weiterhin stark ansteigt. Eine Messung bei einer Temperatur von 310K ergab einen Wert von $15.1\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$. Bei der anschließenden Wiederholung des Messvorgangs sinkt der spezifische Widerstand bis 550K auf einen Wert von $12.3\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$. Ab etwa 550K kommt es zu einem erneuten Anstieg des elektrischen Widerstands bis zum Erreichen der Maximaltemperatur des Messauf-

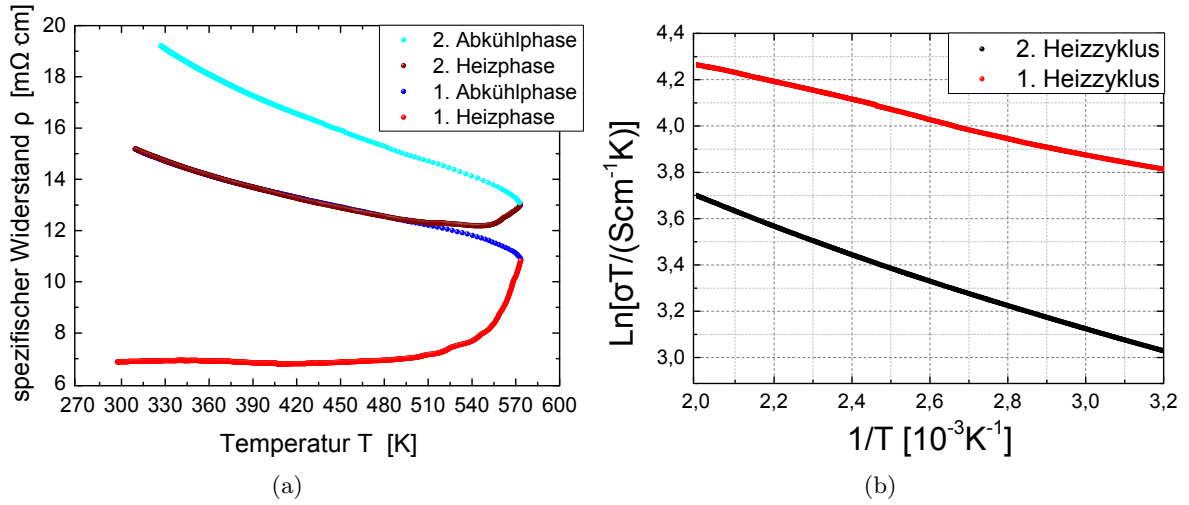


Abb. 5.64: a) der Graph veranschaulicht die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands anhand jeweils zweier Heiz- und Abkühlzyklen. b) Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands für die beiden Heizzyklen der in a) abgebildeten Messung.

baus mit einem vorläufigen Endwert von $13m\Omega \cdot cm$. Die letzte Abkühlphase dieser Messreihe zeichnet sich durch eine abermalige Zunahme des spezifischen Widerstands bis zu einem Maximalwert von etwa $19.2m\Omega \cdot cm$ bei einer Temperatur von 327K aus. Wie bereits in Kapitel 2.3.3 erwähnt, kann das Verhalten der elektrischen Ladungsträger über das Modell des „small polaron hopping“ und folglich mittels Gleichung 2.56 beschrieben werden [88, 89]. Mit Hilfe eines Plots von $\log(\sigma T)$ gegen $1000/T$ wird anschließend die Aktivierungsenergie über die Steigung ermittelt. Für den ersten Heizzyklus ergibt sich demnach eine Aktivierungsenergie von 0.027eV sowie eine Energie von 0.047eV für den zweiten Zyklus. Dieser Anstieg der Aktivierungsenergie lässt auf eine Veränderung der Schichtqualität während des Aufheizens schließen. Anhand von Röntgenanalysen im Anschluss an diese Messung konnten Veränderungen der Phase ausgeschlossen werden, so dass andere Ursachen für die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit verantwortlich sein müssten.

Eine Messung des Seebeck-Koeffizienten einer bei $T = 475C$ und $p_{O_2} = 1.2mbar$ gewachsenen Probe ergab den in Abbildung 5.65 dargestellten Verlauf. Der Graph der Seebeck-Messung zeigt bis 450K ein von starkem Rauschen geprägtes Verhalten, welches vermutlich auf hohe Kontaktwiderstände zurückzuführen ist. Ab 450K steigt die Kurve stetig an und erreicht bis zur maximalen Temperatur von 730K einen Wert von $120\mu V/K$, was im Bereich von veröffentlichten Raumtemperaturwerten liegt (siehe dazu Tabelle 2.2).

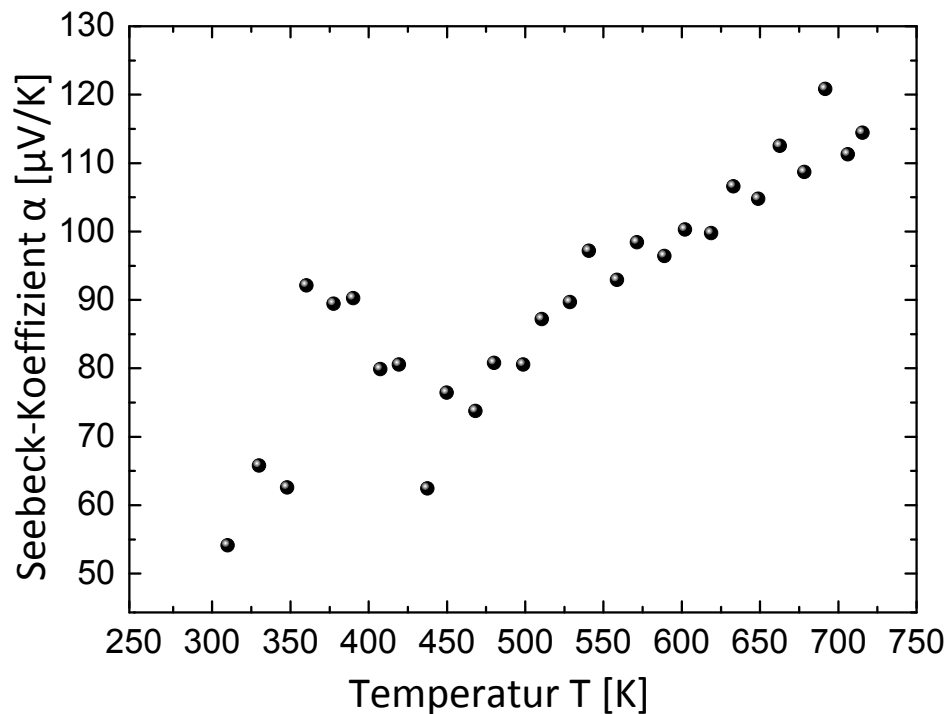


Abb. 5.65: Seebeckmessung einer bei $T = 475^\circ\text{C}$ und $p_{\text{O}_2} = 1.2\text{mbar}$ gewachsenen Probe auf tetragonalem YSZ/Si

Diskussion der Ergebnisse: Schichtwachstum von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ auf tetragonalem YSZ/Si

In den obigen Abschnitten wurden die Ergebnisse meiner Analysen zum Wachstum von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ auf tetragonalem YSZ beschrieben. Im Laufe verschiedener Wachstumsserien konnten die optimalen Prozessparameter für die PLD ermittelt und anschließend röntgenanalytisch bestätigt werden. Ideale Prozessbedingungen bietet die Kombination aus einer Wachstumstemperatur von 475°C und 1.2mbar Sauerstoffpartialdruck. Da die Laserpulsrate ohne Verschlechterung der strukturellen Eigenschaften der Filme zwischen 2 und 5 Hz variiert werden kann, wurde stets ein Wert zwischen 2 und 3 Hz gewählt. Die Energiedichte des Laserstrahls betrug durchgehend etwa $2.5\text{J}/\text{cm}^2$ (für die Targetoberfläche berechnet). Zur Ermittlung dieses Wertes wurden Energiemessungen des unfokussierten Laserstrahls und Berechnungen der getroffenen Fläche unter Vernachlässigung der Wechselwirkung mit dem Linsensystem am Target durchgeführt. Daher kann dieser Wert nur als Richtwert gelten.

Auswertungen weiterer XRD-Analysen anhand der Scherrergleichung belegen einen Zusammenhang zwischen Wachstumsbedingungen und verbessertem c-Achsen-orientiertem Wachstum der hergestellten Dünnschichten. Aufgrund der Tatsache, dass die Korngröße über die Scherrergleichung

senkrecht zur Oberfläche gemessen wurde, kann nur eine Korrelation zwischen berechneten Korngrößen und Schichtqualität ermittelt werden. Dabei zeigt sich ein eindeutiger Zusammenhang zwischen optimierten Prozessbedingungen, welche eindeutige (00l)-Reflexe im XRD-Scan hervorrufen und verbessertem c-Achsen-orientiertem Wachstum. Die beim Wachstum entstandenen Fremdphasen und Stapelfehler können jedoch, falls diese gehäuft aufgetreten, ebenso die Korngrenzendichte erhöhen und damit die elektrische Leitfähigkeit reduzieren.

Stöchiometrieuntersuchungen des Co-Gehalts mittels RBS deuten auf ein Defizit dieses Elements hin. Für das Verhältnis von Ca zu Co konnte ein Wert von 0.82 gemessen werden, der damit um ca. 9% von der Idealzusammensetzung (0.75) abweicht. Jedoch weist die relativ konstante Intensität der RBS-Peaks für Calcium und Cobalt eine gleichmäßige Konzentration der Elemente über die gesamte Schichtdicke nach.

Die Fehlorientierung (Mosaizität) eines $Ca_3Co_4O_9$ Dünnschichtfilms auf tetragonalen YSZ wurde mit einem XRD- ω -Scan bestimmt. Der hierbei erzielte Wert für die FWHM von 0.58° dokumentiert sehr gutes Schichtwachstum mit wenig Verkipfung und damit eine geringe Verteilung der Schichtlagen entlang der Wachstumsachse. Ein anschließend durchgeführter Φ -Scan zeigte eine in-plane Orientierung mit zwölf Beugungsreflexen mit einem Abstand von 30° zueinander. Die Fremdphasen-Zwischenschicht kann der $CaxCoO_2$ Phase zugeordnet werden kann. Diese besteht zwar aus der CdI-artigen [CoO₂]-Unterstruktur, jedoch nicht aus der steinsalz-artigen Ca₂CoO₃-Unterstruktur. Die ist gemäß dem Modell für das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf YSZ 5.2.3 hauptverantwortlich für die 12-fach Symmetrie. In der Literatur kann lediglich für das Wachstum mittels PLD von $Ca_3Co_4O_9$ auf Saphir ein ähnliches Wachstumsverhalten mit in-plane Orientierung gefunden werden. [73]

Zusätzlich wurde die $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht mit zwei bildgebenden Analysemethoden untersucht. TEM-Messungen belegen dabei die Existenz einer kristallinen Zwischenschicht, wie sie schon für das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf Glas bzw. Si (001) [148, 169] und Saphir [170] nachgewiesen wurde.

AFM-Aufnahmen deuten auf dreidimensionales Wachstum hin. Im Wesentlichen besteht die untersuchte Dünnschicht aus einem Konglomerat verschiedener Domänen, die nicht einheitlich miteinander verbunden sind. Diese Domänen sind aber, gemäß der Ergebnisse des Φ -Scans der Röntgenbeugungsuntersuchung, in-plane zueinander ausgerichtet.

Anhand von Messungen der elektrischen Leitfähigkeit σ und der Seebeck-Spannung konnte schließlich die thermoelektrische Performance der aufgewachsenen Schichten analysiert werden. Der Power Factor bei 450 K ist verglichen zu den Wachstumsuntersuchungen mit kubischen YSZ ($Pf \approx 6 \mu W/K^2 cm$) mit einem Wert von $Pf \approx 1 \mu W/K^2 cm$ deutlich niedriger. Messungen des spezifischen Widerstands zeigten dabei bis zu einer Temperatur von 500K einen konstanten Kurvenverlauf. Jedoch scheint die Probe bei Temperaturen oberhalb von 500K

zu degenerieren. In diesem Zusammenhang können mehrere Faktoren eine Rolle spielen. Zum einen kann die durch mechanische Kräfte bewirkte Kontaktierung ab einer Temperatur von 500K die Probenoberfläche angreifen. Es sind Risse in der Schicht an den Kontaktstellen denkbar, die zu einem Anzeigen eines höheren elektrischen Widerstandes führen. In seiner Doktorarbeit wird von Peter Brinks ein ähnliches Verhalten beschrieben [171]. Dieser erklärt seine Beobachtungen durch die Bildung von Sauerstofffehlstellen im $Ca_3Co_4O_9$, da er verschiedene Messungen unter unterschiedlichen Atmosphären (He, He/ O_2) durchgeführt hat. Da die hier vorgestellten Messungen jedoch an Luft durchgeführt wurden und somit keine Bildung von Sauerstofffehlstellen zu erwarten ist, kann dieser Lösungsansatz nicht bestätigt werden. Ein anderer Erklärungsversuch liegt in der Schichtmorphologie begründet. Infolge der erhöhten Temperatur könnten die einzelnen Domänen und ihre Grenzen aufbrechen und somit die Leitfähigkeit signifikant herabsetzen. Die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten Ω ($\Omega_{CCO} = 9 \cdot 10^{-6} 1/K$ [103], $\Omega_{YSZ_{tetra}} = 10.7 \cdot 10^{-6} 1/K$ [172]) der Schichtmaterialien und des Bulk Substrats ($\Omega_{Si} = 2.6 \cdot 10^{-6} 1/K$ [173]) begünstigen dieses Verhalten, da eine Druckspannung auf das $Ca_3Co_4O_9$ aufgebaut wird ($\Omega_{CCO} > \Omega_{Si}$). Es ist anzunehmen, dass die resultierende mechanische Druckspannung ab 500K ausreicht, um Risse innerhalb der $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht zu verursachen. Für größere Körner wurde bereits über eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie berichtet [87]. Werden die Domänen aufgrund der mechanischen Spannungen bei höheren Temperaturen aufgebrochen, kann dies zu einem ähnlichen Effekt führen, wodurch sich der beobachtete Anstieg der Aktivierungsenergie erklären ließe.

Der Seebeck-Koeffizient $\alpha = 120 \mu V/K$ erreicht die im Rahmen anderer Veröffentlichungen gemessenen Werte [69, 75, 77]. Eigentlich wäre zu erwarten gewesen, dass niedrige Werte für die FWHM der Rocking-Kurven (ω -Scan) Messung sich günstig auf den Seebeck-Koeffizienten auswirken. Vermutlich verursacht die Rauigkeit der Probe eine höherohmige Kontaktierung. Infolgedessen blieb der Seebeck-Koeffizient, insbesondere im niedrigen Temperaturbereich, unterhalb der Erwartung von Raumtemperaturwerten ab $110 \mu V/K$. Es ist zwar durch das stetige Ansteigen der Messwerte offenkundig, dass der Seebeck-Koeffizient sein endgültiges Maximum noch nicht erreicht hat. Jedoch lässt die Limitierung des Messaufbaus keine Messungen bei Temperaturen oberhalb von 730K zu. Es bleibt festzuhalten, dass tetragonales YSZ ungünstigere Voraussetzungen für das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ im Vergleich zu kubischen YSZ liefert. Jedoch konnten die Ergebnisse aus dieser Serie Hinweise und Argumente für das Wachstumsmodell von $Ca_3Co_4O_9$ auf kubischem YSZ liefern.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die Entwicklung hocheffizienter thermoelektrischer Generatoren wird die Energieproblematik der Zukunft nicht allein lösen. Jedoch kann die Implementierung thermoelektrischer Energiegewinnung durch Abwärmenutzung den Energieverbrauch technischer Geräte des alltäglichen Lebens - als Beispiele seien hier Mobiltelefone, Uhren, Herzschrittmacher und Kraftfahrzeuge genannt - signifikant senken und damit einen wichtigen Beitrag zu nachhaltiger Energiewirtschaft und Klimaschutz leisten. Thermoelektrische Materialien können grundsätzlich überall dort zum Einsatz kommen, wo eine zusätzliche, wartungsarme Energiequelle benötigt wird. Insbesondere in technischen Produkten, bei denen moderne Akkutechnologien an ihre Grenzen stoßen, sollten integrierte TEGs zukünftig in der Lage sein die Ladezyklen zu verlängern.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche thermoelektrische Materialsysteme sowohl strukturell als auch hinsichtlich ihrer thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Die Auswahl der Materialien $Ca_3Co_4O_9$ und $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ liegt in der Tatsache begründet, dass diese unter den hochtemperaturstabilen Thermoelektrika mit oxidischer Zusammensetzung zu den vielversprechendsten Kandidaten zählen. Im Verlauf der Untersuchungen wurden zunächst $SrTiO_3$ -Dünnschichten mittels gepulster Laserabscheidung auf verschiedenen Substraten gewachsen. Die ersten Versuche dieser Art galten dem homoepitaktischen Wachstum von $SrTiO_3$, dessen Erfolg anhand von RHEED-Oszillationen eindeutig bewiesen werden konnte. Nachfolgende Schichtsynthesen sollten Aufschluss über den Einfluss unterschiedlicher Nb-Dotierungen auf die Möglichkeit epitaktische Schichten zu wachsen geben. Auch hier konnten Oszillationen epitaktisches $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ -Schichtwachstum zweifelsfrei belegen. Zudem eröffnet die Herstellung von Multilayerschichten – wie sie im Rahmen dieser Arbeit gelungen ist – die Möglichkeit mechanische Verspannungen zu indizieren, welche wiederum – gemäß Berechnungen der Gruppe um Amin [60] – den Seebeck-Koeffizient deutlich erhöhen und damit zur Optimierung des thermoelektrischen Materials beitragen. Auch das Wachstum von $SrTiO_3$ di-

rekt auf einen potentiellen hochtemperaturstabilen und ohmschen Kontaktmaterial – in dieser Arbeit Ir – konnte epitaktisch gewachsen durchgeführt werden. Das epitaktische Wachstum von undotiertem $SrTiO_3$ auf Ir wurde bereits von Hörmann et al. nachgewiesen [174] und konnte in dieser Arbeit aufgrund des geringen Gittermisfits von 3.4% zwischen Ir und $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ bis zu einer Dotierung von $SrTi_{0.7}Nb_{0.3}O_3$ bestätigt werden. Hierdurch können elektrische Verluste minimiert werden, weshalb diese Methode eine ernstzunehmende Alternative zum direkten Aufdampfen der Metallkontakte auf die Schicht darstellt. Zusätzlich ist es, soweit bekannt zum ersten Mal, gelungen, während des Wachstums von $SrTiO_3$ auf einem Metallsubstrat RHEED-Oszillationen zu beobachten. Diese waren jedoch sehr gedämpft, weshalb hier weiterführende Analysen wünschenswert sind. Untersuchungen hinsichtlich der Leitfähigkeit der auf Kontakten aufgetragenen Schichten deuten darauf hin, dass eine höhere Nb-Konzentration eine signifikante Verminderung des elektrischen Widerstandes nach sich zieht, weshalb zukünftig – im Gegensatz zu bisher verfügbaren Daten – 30% Niob einer 20%igen Konzentration vorzuziehen ist. Diese Ergebnisse unterstreichen das Potential des thermoelektrischen n-typ Materials $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$. Die darauffolgenden Versuchsreihen galten dem p-typ Oxid $Ca_3Co_4O_9$. Schwerpunktmäßig wurde in dieser Arbeit die Eignung von kubischem YSZ ($Si - YSZ_{kubisch}$) als Substratschicht für das Wachstum hochwertiger $Ca_3Co_4O_9$ -Schichten untersucht. Für diese Probenreihen wurden zunächst die optimalen Wachstumsbedingungen von 715°C und einem Sauerstoffpartialdruck von $p_{O_2} = 0.6mbar$ ermittelt. Die Halbwertsbreiten der Rockingkurven (XRD- ω -Scan) erreichten hier Werte von 1.3°. Nur bei Proben, welche unter optimalen Temperatur und Sauerstoff-Bedingungen gewachsen wurden, konnte in-plane Orientierung detektiert werden. Zur genauen Untersuchung wurde der Φ -Scan um Polfigurmessungen erweitert, die keine zusätzlichen Phasen erkennen ließen. Eine Simulation mittels CaRine deutet auf die monokline Einheitszelle des $Ca_3Co_4O_9$ als Ursache der zwölf verschiedenen Wachstumsorientierungen hin. AFM-Topologie-Aufnahmen zeigen zudem um 30° verdrehte Körner. HR-TEM-Aufnahmen belegen eindrucksvoll das Wachstum der Schichten ohne kristalline Zwischenschicht (wie in der Literatur beschrieben [148, 169, 170]) am Interface CCO/YSZ_{kub}. Das Ausbleiben dieser Zwischenschicht ist gerade in Hinblick auf die beobachtete 12-fach Orientierung von besonderem Interesse. Sowohl mit Zwischenschicht als auch ohne ist in-plane orientiertes Wachstum nachweisbar. Eine einfache Erklärung liefert die Zusammensetzung der verschiedenen Phasen. Beide Phasen bestehen aus einer pseudohexagonalen Schicht CoO_2 , welche sich mit einer für jede Phase eigenen Mittelschicht – $CoO_2 - Ca_2CoO_3 - CoO_2$ zu $Ca_xCoO_2 - CoO_2 - Ca_x - CoO_2$ – abwechselt. TEM-Aufnahmen liefern zusätzliche Beweise für eine Substratabhängigkeit der 12-fach Orientierung. Hellfeldaufnahmen von Querschnittsproben zeigen helle und dunkle Bereiche, welche sowohl innerhalb der Schicht wie auch am Übergang von Substrat zu Schicht zu finden sind. FFT-Aufnahmen zeigen für ebendiese Hell-Dunkel-Bereiche unterschiedliche Beugungsmuster, was dadurch erklärt

werden kann, dass diese Domänen zueinander verdreht sind und damit das Beugungsbild beeinflussen. Zusätzlich zu den TEM-Querschnittsaufnahmen wurden TEM-Aufsichtsaufnahmen genauer untersucht. Auch diese TEM-Analyse liefert weitere fundierte Beweise für die Existenz um $n \cdot 30^\circ$ zueinander verdrehter Domänen.

Aus den oben genannten Ergebnissen konnte ein passendes Modell zur Beschreibung des in-plane orientierten Wachstums hergeleitet werden. Dieses Modell erklärt die 12-fach Orientierung anhand der Existenz dreier energetisch annähernd äquivalenter Wachstumsorientierungen der pseudohexagonalen CoO_2 -Unterstruktur in Kombination mit der Vierfachrotationssymmetrie des YSZ-Substrats.

Eine Analyse der elektrischen Eigenschaften der auf kubischem YSZ gewachsenen Schichten zeigt einen deutlichen Trend: die in-plane spez. Schichtwiderstände ρ sind mit Werten von 2,5-4,8 m Ω cm bei Schichten mit 12-fach Orientierung deutlich niedriger als bei den übrigen Schichten mit zufälliger Orientierung (Werte ab 7,5 m Ω cm). Die Probe mit dem besten Messergebnis für den spezifischen Widerstand von 2,5m Ω cm erreicht auch in Bezug auf den Seebeck-Koeffizienten einen Wert von 150 μ V/K. Damit erreichen die Schichten im Vergleich zur Literatur ebenfalls sehr gute Werte für den spezifischen Schichtwiderstand und den Seebeckkoeffizienten α . [68, 69, 75–78] Der Power Factor $Pf = \alpha^2 \sigma$ bei 340K und 123 μ V/K mit dem spezifischen Widerstand bei RT von $\rho_{ab} \approx 2.5\text{m}\Omega\text{cm}$ konnte berechnet werden. Der Wert von $Pf \approx 6\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ ist im Vergleich zu den Werten aus Tabelle 2.2 aus Kapitel 2.3.3 im Bereich von Einkristallproben und damit als Erfolg zu werten. Demnach reduziert die Orientierung Seebeckkoeffizienten α nicht, sondern erhöht stattdessen die elektrische Leitfähigkeit, so dass der Power Factor erhöht wird. Ein weiterer $Ca_3Co_4O_9$ -Dünnsfilm, gewachsen auf einem YSZ-Einkristall, zeigt neben der 12-fach Orientierung einen Seebeck-Koeffizienten von bis zu 200 μ V/K, was einen Spitzenwert für dieses thermoelektrische Oxid darstellt. Konnte bei den auf tetragonalem YSZ/Si gewachsenen Proben eine Degeneration und, damit einhergehend, eine deutliche Verschlechterung (um etwa 121% von 6.8m Ω cm auf 15m Ω cm) der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet werden, so konnte dieser Effekt bei kubischem YSZ/Si-Substrat nur noch in einer stark abgeschwächten Form (um etwa 18% von 5.5m Ω cm auf 6.6m Ω cm) beobachtet werden. Darüber hinaus ließ sich bei der auf kubischem YSZ/Si gewachsenen Schicht ein Metall-Halbleiterübergang bei etwa 530K detektieren, wie er bereits in der Literatur beschrieben wird [88].

Nachdem der Nachweis epitaktischen Wachstums von $Ca_3Co_4O_9$ auf verschiedenen Substraten wie kubischem YSZ/Si, tetragonalem YSZ/Si und Ir/YSZ/Si erbracht worden war, wurde der Fokus der weiteren Untersuchungen auf eine verlustminimierende elektrische Kontaktierung gelenkt. Aufgrund der Tatsache, dass $SrTiO_3$ epitaktisch auf Ir gewachsen werden konnte und zudem die Möglichkeit besteht, Ir auf YSZ/Si zu wachsen, wurde Ir als Kontaktmaterial aus-

gewählt. Neben seiner chemischen Stabilität zeichnet sich dieses Metall auch durch Temperaturstabilität aus. Das direkte Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf Metallfilmen – in diesem Fall handelt es sich um Ir/YSZ/Si-Substrate – stellt eine völlig neuartige Syntheseart dar, deren Erfolg durch das Erscheinen der charakteristischen (001)-Reflexe röntgenanalytisch bestätigt werden konnte. Der niedrigste im Rahmen von Rockingkurve-Messungen ermittelte Wert lag mit 0.67° im Bereich von $Ca_3Co_4O_9$ auf tetragonalem YSZ. Nur epitaktische $Ca_3Co_4O_9$ -Schichten auf Saphir zeigen soweit bekannt ähnliche Werte [73]. Das Wachstum erfolgt gemäß TEM-Analysen direkt und ohne jegliche Zwischenschicht, wie in der Literatur beschrieben wird [148, 169, 170]. Eine STEM-Aufnahme liefert keinerlei Hinweise auf Diffusion des Elements in die Ir-Schicht und umgekehrt. Ein Φ -Scan sowie eine Polfigurmessung wiesen auch für diese Schichtkombination 12-fach orientiertes Wachstum nach. Der einzige Unterschied zu vorherigen Ergebnissen besteht darin, dass die $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht zusätzlich um 15° relativ zum Substratmaterial Ir/YSZ/Si verdreht ist. Wird das oben vorgestellte Modell angepasst, so kann es auch das Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf Ir/YSZ/Si erklären. Die Theorie der beiden Modelle für in-plane orientiertes Wachstum auf verschiedenen Substraten bestätigt sich somit gegenseitig. Im Rahmen weiterer Analysen konnte darüber hinaus belegt werden, dass ohmsches Leitungsverhalten vorliegt, weshalb die Materialkombination $Ca_3Co_4O_9$ auf Ir/YSZ/Si sehr vielversprechend ist.

Weitere Erkenntnisse wurden durch Analysen des Wachstums von Calciumcobaltoxid auf tetragonalem YSZ/Si gewonnen. Anhand struktureller Untersuchungen mittels XRD, RBS und TEM konnten die optimalen Prozessparameter 475°C und $1.2\text{mbar } p_{O_2}$ werden. Die durchgeführten Röntgenanalysen belegen nicht nur in-plane Orientierung, sondern auch, dass neben den charakteristischen (001)-Reflexen sehr gute ω -Werte von 0.58° erreicht werden. TEM-Aufnahmen lassen das für $Ca_3Co_4O_9$ -Schichten typische Lagenwachstum erkennen sowie eine kristalline Zwischenschicht im Interfacebereich zwischen Substrat und thermoelektrischer Oxidschicht, die mithilfe von Abstandsuntersuchungen innerhalb der TEM-Aufnahme der in der Literatur [168] beschriebenen Zwischenschicht Ca_xCoO_2 zugeordnet werden konnte.

Messungen des spezifischen Widerstands der aufgewachsenen Schichten zeigen bis 500K einen konstanten Kurvenverlauf. Bei Temperaturen oberhalb von 500K ist jedoch ein klares Degenerationsverhalten zu beobachten, da die Messwerte auf einen plötzlichen Anstieg des Widerstands hinweisen. Durch ein darauffolgendes Abkühlen der Probe kann der Ausgangswert nicht wieder erreicht werden, sodass von einer dauerhaften Verschlechterung der $Ca_3Co_4O_9$ -Schicht ausgegangen werden muss. Einen möglichen Grund für dieses Verhalten konnte die AFM-Aufnahme der Schicht liefern. In dieser Aufnahme (5.63) ist die Schicht als Konglomerat verschiedener, dreidimensional gewachsener Körner zu erkennen. Eine Erwärmung dieser orientierten Körner kann aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat ein Aufbrechen an den Korngrenzen nach sich ziehen. Infolgedessen wird sowohl die Aktivierungsener-

gie für das „small polaron hopping“ erhöht, als auch die elektrische Leitfähigkeit herabgesetzt. Der Seebeckkoeffizient erreicht beim Wachstum von $Ca_3Co_4O_9$ auf tetragonalem YSZ/Si solide Werte um $\alpha = 120\mu\text{V/K}$ (vgl. dazu auch Tabelle 2.2 aus Kapitel 2.3.3). Die kurz erläuterte Möglichkeit der Implementierung des thermoelektrischen Materials $Ca_3Co_4O_9$ in die Siliziumtechnologie erweitert dessen Anwendungsspektrum um eine sehr nützliche Facette, jedoch muss nach bisherigem Kenntnisstand von einer Limitierung hinsichtlich der Einsatztemperatur ausgegangen werden.

Ein Ziel dieser Arbeit stellte die Kombination der beiden thermoelektrischen Oxide $SrTiO_3$ und $Ca_3Co_4O_9$ dar. Zu diesem Zweck wurde ein erster Demonstrator auf $SrTiO_3$ -basis entwickelt und hergestellt. Dieser Prototyp eines oxidischen Thermogenerators sollte exemplarisch die Möglichkeiten der untersuchten Materialklasse aufzeigen. Bei einer Temperaturdifferenz von $\Delta T = 100\text{K}$ konnte mithilfe des Demonstrators eine Spannung von 25mV detektiert werden.

Der speziell für diese Arbeit konzipierte Prototyp dient lediglich als Grundlage zukünftiger Weiterentwicklungen. Bei Verwendung eines größeren Chips wird es möglich sein, mehrere Thermopaare aufzuwachsen und in Reihe zu schalten. Infolgedessen sollten sich weitaus höhere Spannungen realisieren lassen. Aufgrund der Tatsache, dass das verwendete Substrat transparent war, erschließen sich zudem auch Anwendungsmöglichkeiten im optischen Bereich. Realisierbar erscheint auch die Herstellung speziell strukturierter Chips, um Thermogeneratoren auf diese Weise direkt in die Siliziumtechnologie zu integrieren. Das Wachstum von $SrTiO_3$ direkt auf Si oder auf Pufferschichten mittels gepulster Laserablation bzw. MBE-Technologie wurde in der Literatur bereits beschrieben [175–178]. Basierend auf diesen und den oben gewonnenen Erkenntnissen kann die Entwicklung eines Chips mit integrierter YSZ-Zwischenschicht verwirklicht werden. Durch geeignete Ätzung könnte dieser Chip so präpariert werden, dass eine Hälfte eine optimale Grundlage für die Beschichtung mit dem n-typ Oxid ($SrTi_{1-x}Nb_xO_3$) bietet,



Abb. 6.1: Schematische Querschnitts-Darstellung eines zukünftig möglichen Thermogenerators auf Siliziumsubstraten. Ein derartiger Chip erfordert den Einsatz verschiedener Ätz- und Maschentechniken. Bei den Substraten handelt es sich einerseits um Ir/YSZ/Si, auf das ein $Ca_3Co_4O_9$ -Film aufgewachsen ist, während für die andere Chiphälfte ein Ir-Si-Substrat mit $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ beschichtet wurde. Ansonsten ist die Konfiguration ähnlich wie die in dieser Arbeit getestete Dünnschicht-TEG-Anordnung

während die andere Seite gleichzeitig ideale Wachstumsbedingungen für das p-typ Material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ bereithält. Dadurch wäre es möglich, einen Thermogenerator direkt in die Siliziumtechnologie einzubauen. Gleichzeitig können durch geeignete Maßnahmen zur Optimierung des epitaktischen Wachstums die thermoelektrischen Eigenschaften des Gesamtsystems noch weiter verbessert werden.

Zur Umgehung der bereits erwähnten Substratproblematik im Hinblick auf die oftmals höhere Wärmeleitfähigkeit des Substrats und damit des thermischen Kurzschlusses wäre die Übertragung der Schichten auf ein anderes Substrat denkbar. Beispielsweise könnte eine modifizierte Variation des epitaktischen Lift-Offs Verwendung finden, um etwa freitragende Schichten zu realisieren. Ebenfalls erfolgversprechend erscheint die Übertragung in-plane epitaktisch gewachsener Schichten auf Substrate, die speziell im Hinblick auf eine Minimierung der Wärmeleitung präpariert sind. Abbildung 6.2 zeigt erste erfolgreiche Versuche einer derartigen Übertragung. Vorstellbar wäre des Weiteren die Verwendung von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Ir-Schichten als Anodenmaterial

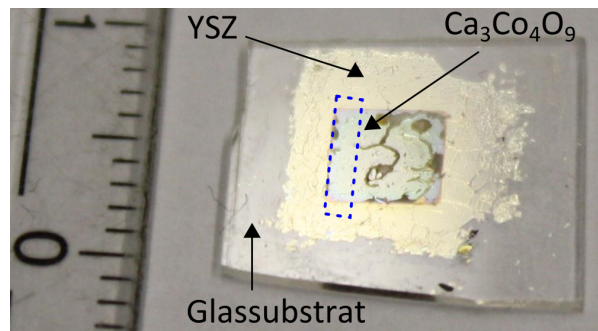


Abb. 6.2: Das Bild zeigt ein $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -YSZ-Schichtsystem, das auf ein Glassubstrat übertragen wurde. In ersten Versuchen konnte zwar keine rissfreie Übertragung erreicht werden, jedoch sind schon größere Bereiche ohne Risse zu erkennen.

für Lithium-Ionen Akkus, wie durch Zhu sowie Prasoetsopha unlängst angedacht [179, 180]. Nicht zuletzt müssen zukünftige Forschungsbemühungen auf eine Verbesserung der Schichtstabilität bei zyklischen Aufwärm- und Abkühlphasen abzielen. Eine aussichtsreiche Möglichkeit bietet hier die gezielte Einbringung von Dotierungsmaterial.

Kapitel 7

Danksagung

Mein aufrichtiger Dank gilt den Personen, die mir geholfen haben diese Arbeit zu realisieren. Diese Personen sind:

- Prof. Dr. Helmut Karl für die Betreuung dieser Arbeit und die Hilfe bei der Fertigstellung. Ohne seine Tipps wäre ich nicht so weit gekommen.
- Prof. Dr. Achim Wixforth für die Übernahme der Zweitbegutachtung.
- Prof. Dr. Bernd Stritzker für die Aufnahme an seinen Lehrstuhl und die Möglichkeit zur Promotion.
- Meinen Bürokollegen Ralf Kmeth, Martin Fischer, Daniel Kraus, Dennis Nissen und Birgit Hebler für das sehr gute Büroklima.
- Meinen Gruppenkollegen Thomas Kraus und Alexander Hartwig. Es hat Spaß gemacht mit Euch zu diskutieren und zu jammern, wenn es mal nicht so gut lief.
- Dr. Oliver Klein für die TEM-Untersuchungen und die Hilfe durch die Diskussionen.
- Besonderen Dank auch an Michael Weinl. Ohne den Elektrogott wäre vieles nicht möglich gewesen.
- Wolfgang Reiber, Birgit Knoblich und Heidemeyer für die TEM-Präparation und die Hilfe im Labor und rund ums RBS.
- Den Bachelor- bzw. Masterstudenten Christian Schneider, Thomas Metzenrath, Stefan Sohr, Florian Pollich, Christian Widmann, Julian Schmoeckel und Andreas Schmid durch deren Betreuung ich mich stets weiterentwickeln konnte.

- Und natürlich meiner Frau, meinen zwei Töchtern und meinem Sohn, die mich immer voll unterstützt haben bzw. gerne von der Arbeit abgelenkt haben.
- dem gesamten Lehrstuhl für die tolle Atmosphäre
- ich habe bestimmt jemanden vergessen, verzeiht es mir und fühlt euch dennoch angesprochen.

Kapitel 8

Lebenslauf des Autors

Persönliche Daten

Name	Alfred Werner Paul Grießer
Geburtstag	26.05.1983
Geburtsort	Barranco/Peru
Staatsangehörigkeit	Deutsch

Schulausbildung

1990 - 1994	Werner von Siemens Grundschule Augsburg Hochzoll
1994 - 2004	Gymnasium bei St.Stephan Augsburg

Hochschulausbildung

2004 - 2010	Studium an Universität Augsburg Studienfach Materialwissenschaften Abschluss Master of Science
2010 - 2016	Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Promotion am Lehrstuhl für Experimentalphysik IV der Universität Augsburg

berufliche Stationen

seit Herbst 2015	Projektmanager FuE voxeljet AG
------------------	--------------------------------

Literaturverzeichnis

- [1] BP p.l.c. Bp statistical review of world energy: June 2015, 2015.
- [2] Bundesministerium für Wirtschaft und Energie. Energiedate: Gesamtausgabe: Stand: April 2015, 2015.
- [3] Joseph P. Heremans, Mildred S. Dresselhaus, Lon E. Bell, and Donald T. Morelli. When thermoelectrics reached the nanoscale. *Nature nanotechnology*, 8(7):471–473, 2013.
- [4] Cronin B. Vining. An inconvenient truth about thermoelectrics. *Nature materials*, 8(2):83–85, 2009.
- [5] Jihui Yang and Thierry Caillat. Thermoelectric materials for space and automotive power generation. *MRS Bulletin*, 31(03):224–229, 2006.
- [6] Mohamed Hamid Elsheikh, Dhafer Abdulameer Shnawah, Sabri, Mohd Faizul Mohd, Said, Suhana Binti Mohd, Masjuki Haji Hassan, Ali Bashir, Mohamed Bashir, and Mahazani Mohamad. A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30:337–355, 2014.
- [7] Guangkun Ren, Jinle Lan, Chengcheng Zeng, Yaochun Liu, Bin Zhan, Sajid Butt, Yuan-Hua Lin, and Ce-Wen Nan. High performance oxides-based thermoelectric materials. *JOM*, 67(1):211–221, 2015.
- [8] P. Brinks, N. van Nong, N. Pryds, g. rijnders, and M. Huijben. High-temperature stability of thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films. *Applied Physics Letters*, 106(14):143903, 2015.
- [9] Jian He, Yufei Liu, and Ryoji Funahashi. Oxide thermoelectrics: The challenges, progress, and outlook. *Journal of Materials Research*, 26(15):1762–1772, 2011.
- [10] David Michael Rowe, editor. *CRC-Handbook-of-Thermoelectrics // CRC handbook of thermoelectrics*. CRC Press, New York, 1994 // ©1995.

- [11] MacDonald, D. K. C. *Thermoelectricity: An introduction to the principles*. Dover books on physics. Dover Publications, Mineola, N.Y., dover ed edition, 2006.
- [12] A. Bulusu and D. G. Walker. Review of electronic transport models for thermoelectric materials. *Superlattices and Microstructures*, 44(1):1–36, 2008.
- [13] R. Pelster, R. Pieper, and I. Hüttl. Thermospannungen – viel genutzt und fast immer falsch erklärt! *Physik und Didaktik in Schule und Hochschule*, 2005.
- [14] R. D. Barnard. *Thermoelectricity in metals and alloys*. Taylor & Francis and Halsted Press, London and New York, 1972.
- [15] Kyarad Amir. *Thermoelektrische und Photovoltaische Effekte in Metall-Halbleiter Multilagenstrukturen: Dissertation*. 2007.
- [16] G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nature materials*, 7(2):105–114, 2008.
- [17] Aaron D. LaLonde, Yanzhong Pei, and G. Jeffrey Snyder. Reevaluation of pbte1–xix as high performance n-type thermoelectric material. *Energy & Environmental Science*, 4(6):2090, 2011.
- [18] David Michael Rowe, editor. *Thermoelectrics handbook: Macro to nano*. CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, 2006.
- [19] Qinyong Zhang, Hui Wang, Weishu Liu, Hengzhi Wang, Bo Yu, Qian Zhang, Zhiting Tian, George Ni, Sangyeop Lee, Keivan Esfarjani, Gang Chen, and Zhifeng Ren. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by resonant states of aluminium doping in lead selenide. *Energy Environ. Sci.*, 5(1):5246–5251, 2012.
- [20] Ichiro Terasaki. High-temperature oxide thermoelectrics. *Journal of Applied Physics*, 110(5):053705, 2011.
- [21] David Michael Rowe. Thermoelectric waste heat recovery as a renewable energy source. *International Journal of Innovations in energy Systems and Power*, 6(1), 2006.
- [22] Duncan W. Bruce, Dermot O’Hare, and Richard I. Walton. *Functional oxides*. Inorganic materials series. Wiley, Chichester, West Sussex, 2010.
- [23] J. Sommerlatte, K. Nielsch, and H. Böttner. Thermoelektrische multitalente. *Phys. J.*, 6:35–41, 2007.

- [24] Neophytos Neophytou and Hans Kosina. Optimizing thermoelectric power factor by means of a potential barrier. *Journal of Applied Physics*, 114(4):044315, 2013.
- [25] H. J. Goldsmid. *Introduction to thermoelectricity*, volume 121 of *Springer series in materials science*. Springer, Heidelberg and New York, ©2010.
- [26] Chao Han, Zhen Li, and Shixue Dou. Recent progress in thermoelectric materials. *Chinese Science Bulletin*, 59(18):2073–2091, 2014.
- [27] Rajeev Singh, Zhixi Bian, Ali Shakouri, Gehong Zeng, Je-Hyeong Bahk, John E. Bowers, Zide, Joshua M. O., and Arthur C. Gossard. Direct measurement of thin-film thermoelectric figure of merit. *Applied Physics Letters*, 94(21):212508, 2009.
- [28] Seri Lee. Thin-film tech sets new performance paradigm: Thermal management, 2007.
- [29] Ihtesham Chowdhury, Ravi Prasher, Kelly Lofgreen, Gregory Chrysler, Sridhar Narasimhan, Ravi Mahajan, David Koester, Randall Alley, and Rama Venkatasubramanian. On-chip cooling by superlattice-based thin-film thermoelectrics. *Nature nanotechnology*, 4(4):235–238, 2009.
- [30] X. F. Zheng, C. X. Liu, Y. Y. Yan, and Q. Wang. A review of thermoelectrics research – recent developments and potentials for sustainable and renewable energy applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32:486–503, 2014.
- [31] Harald Böttner, Gang Chen, and Rama Venkatasubramanian. Aspects of thin-film superlattice thermoelectric materials, devices, and applications. *MRS Bulletin*, 31(03):211–217, 2006.
- [32] H. Böttner, J. Nurnus, A. Schubert, and F. Volkert. Nehigh density micro structured thermogenerators for stand alone sensor systems, 2007.
- [33] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O’Quinn. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 413(6856):597–602, 2001.
- [34] Arash Mehdizadeh Dehkordi, Mona Zebarjadi, Jian He, and Terry M. Tritt. Thermoelectric power factor: Enhancement mechanisms and strategies for higher performance thermoelectric materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 97:1–22, 2015.
- [35] L. Hicks and M. Dresselhaus. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B*, 47(19):12727–12731, 1993.

- [36] M. S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang, R. G. Yang, H. Lee, D. Z. Wang, Z. F. Ren, J.-P. Fleurial, and P. Gogna. New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 19(8):1043–1053, 2007.
- [37] Joseph P. Heremans, Vladimir Jovovic, Eric S. Toberer, Ali Saramat, Ken Kurosaki, Anek Charoenphakdee, Shinsuke Yamanaka, and G. Jeffrey Snyder. Enhancement of thermoelectric efficiency in pbte by distortion of the electronic density of states. *Science (New York, N.Y.)*, 321(5888):554–557, 2008.
- [38] Joseph P. Heremans, Bartłomiej Wiendlocha, and Audrey M. Chamoire. Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors. *Energy Environ. Sci.*, 5(2):5510–5530, 2012.
- [39] J. J. Harris. Delta-doping of semiconductors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 4(2), 1993.
- [40] Y. Kozuka, M. Kim, H. Ohta, Y. Hikita, C. Bell, and H. Y. Hwang. Enhancing the electron mobility via delta-doping in sr₂io₃. *Applied Physics Letters*, 97(22):222115, 2010.
- [41] Jing-Feng Li, Wei-Shu Liu, Li-Dong Zhao, and Min Zhou. High-performance nanostructured thermoelectric materials. *NPG Asia Materials*, 2(4):152–158, 2010.
- [42] Yanzhong Pei, Xiaoya Shi, Aaron LaLonde, Heng Wang, Lidong Chen, and G. Jeffrey Snyder. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*, 473(7345):66–69, 2011.
- [43] T. Koga, X. Sun, S. B. Cronin, and M. S. Dresselhaus. Carrier pocket engineering to design superior thermoelectric materials using gaas/alas superlattices. *Applied Physics Letters*, 73(20):2950, 1998.
- [44] Robert Keyes. High-temperature thermal conductivity of insulating crystals: Relationship to the melting point. *Physical Review*, 115(3):564–567, 1959.
- [45] G. A. Slack. The thermal conductivity of nonmetallic crystals. *Solid State Physics*, 34(1):1–69, 1979.
- [46] Mogens Christensen, Asger B. Abrahamsen, Niels B. Christensen, Fanni Juranyi, Niels H. Andersen, Kim Lefmann, Jakob Andreasson, Bahl, Christian R H, and Bo B. Iversen. Avoided crossing of rattler modes in thermoelectric materials. *Nature materials*, 7(10):811–815, 2008.

- [47] Yaron Amouyal. Reducing lattice thermal conductivity of the thermoelectric compound AgSbTe_2 ($p4/mmm$) by lanthanum substitution: Computational and experimental approaches. *Journal of Electronic Materials*, 43(10):3772–3779, 2014.
- [48] Kornelius Nielsch, Julien Bachmann, Johannes Kimling, and Harald Böttner. Thermoelectric nanostructures: From physical model systems towards nanograined composites. *Advanced Energy Materials*, 1(5):713–731, 2011.
- [49] Bed Poudel, Qing Hao, Yi Ma, Yucheng Lan, Austin Minnich, Bo Yu, Xiao Yan, Dezhi Wang, Andrew Muto, Daryoosh Vashaee, Xiaoyuan Chen, Junming Liu, Mildred S. Dresselhaus, Gang Chen, and Zhifeng Ren. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science (New York, N.Y.)*, 320(5876):634–638, 2008.
- [50] Joseph R. Sootsman, Duck Young Chung, and Mercouri G. Kanatzidis. Alte und neue konzepte für thermoelektrische materialien. *Angewandte Chemie*, 121(46):8768–8792, 2009.
- [51] Terry M. Tritt and M. A. Subramanian. Thermoelectric materials, phenomena, and applications: A bird’s eye view. *MRS Bulletin*, 31(03):188–198, 2006.
- [52] Kunihito Koumoto, Ryoji Funahashi, Emmanuel Guilmeau, Yuzuru Miyazaki, Anke Weidenkaff, Yifeng Wang, Chunlei Wan, and X.-D. Zhou. Thermoelectric ceramics for energy harvesting. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(1):1–23, 2013.
- [53] Hiromichi Ohta, Kenji Sugiura, and Kunihito Koumoto. Recent progress in oxide thermoelectric materials: p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and n-type SrTiO_3 (-). *Inorganic chemistry*, 47(19):8429–8436, 2008.
- [54] Yukiaki Ishida, Ritsuko Eguchi, Masaharu Matsunami, Koji Horiba, Munetaka Taguchi, Ashish Chainani, Yasunori Senba, Haruhiko Ohashi, Hiromichi Ohta, and Shik Shin. Coherent and incoherent excitations of electron-doped SrTiO_3 . *Physical Review Letters*, 100(5), 2008.
- [55] A. S. Hamid. Atomic and electronic structure of oxygen vacancies and nb-impurity in SrTiO_3 . *Applied Physics A*, 97(4):829–833, 2009.
- [56] Junwoo Son, Pouya Moetakef, Bharat Jalan, Oliver Bierwagen, Nicholas J. Wright, Roman Engel-Herbert, and Susanne Stemmer. Epitaxial SrTiO_3 films with electron mobilities exceeding $30,000 \text{ cm}^2 \text{ v}(-1) \text{ s}(-1)$. *Nature materials*, 9(6):482–484, 2010.

- [57] Shingo Ohta, Takashi Nomura, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, and Kunihiro Koumoto. Large thermoelectric performance of heavily nb-doped SrTiO_3 epitaxial film at high temperature. *Applied Physics Letters*, 87(9):092108, 2005.
- [58] Yoriko Mune, Hiromichi Ohta, Kunihiro Koumoto, Teruyasu Mizoguchi, and Yuichi Ikuhara. Enhanced seebeck coefficient of quantum-confined electrons in SrTiO_3 - $\text{SrTiO}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ superlattices. *Applied Physics Letters*, 91(19):192105, 2007.
- [59] X. G. Guo, X. S. Chen, Y. L. Sun, L. Z. Sun, X. H. Zhou, and W. Lu. Electronic band structure of nb doped SrTiO_3 from first principles calculation. *Physics Letters A*, 317(5-6):501–506, 2003.
- [60] B. Amin, N. Singh, T. M. Tritt, H. N. Alshareef, and U. Schwingenschlögl. Major enhancement of the thermoelectric performance in pr/nb-doped SrTiO_3 under strain. *Applied Physics Letters*, 103(3):031907, 2013.
- [61] Wilfried Wunderlich, Hiromichi Ohta, and Kunihiro Koumoto. Enhanced effective mass in doped SrTiO_3 and related perovskites. *Physica B: Condensed Matter*, 404(16):2202–2212, 2009.
- [62] Hiromichi Ohta, Sungwng Kim, Yoriko Mune, Teruyasu Mizoguchi, Kenji Nomura, Shingo Ohta, Takashi Nomura, Yuki Nakanishi, Yuichi Ikuhara, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, and Kunihiro Koumoto. Giant thermoelectric seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO_3 . *Nature materials*, 6(2):129–134, 2007.
- [63] I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Ushinokura. Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals. *Phys. Rev. B.*, 56(20), 1997.
- [64] Ryoji Funahashi and S. Urata. Fabrication and application of an oxide thermoelectric system. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 4:297–307, 2007.
- [65] Kazunori Takada, Hiroya Sakurai, Eiji Takayama-Muromachi, Fujio Izumi, Ruben A. Dilanian, and Takayoshi Sasaki. Superconductivity in two-dimensional CoO_2 layers. *Nature*, 422(6927):53–55, 2003.
- [66] K. FUJITA, T. MOCHIDA, and K. NAKAM. High-temperature thermoelectric properties of Na_xCoO_2 - δ single crystals. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40(4644-4647), 2001.
- [67] Eduard Woermann and Arnulf Muan. Phase equilibria in the system CaO -cobalt oxide in air. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 32(5):1455–1459, 1970.

-
- [68] Y. Miyazaki, K. Kudo, M. Akoshima, and Y. Ono. Low-temperature thermoelectric properties of the composite crystal $[\text{Ca}_{2\text{Co}}\text{O}_{3.34}]_{0.614}[\text{CoO}_2]$. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39(531-533), 2000.
- [69] A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, and B. Raveau. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. *PHYSICAL REVIEW B*, 62(1), 2000.
- [70] Hisao Yamauchi, Lassi Karvonen, Takayuki Egashira, Yoshiaki Tanaka, and Maarit Karppinen. Ca-for-sr substitution in the thermoelectric $[(\text{Sr},\text{Ca})_2(\text{O},\text{OH})_2]\text{q}[\text{CoO}_2]$ misfit-layered cobalt-oxide system. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(1):64–69, 2011.
- [71] Yuzuru Miyazaki, Mitsuko Onoda, Takeo Oku, Masae Kikuchi, Yoshinobu Ishii, Yasuhiro Ono, Yukio Morii, and Tsuyoshi Kajitani. Modulated structure of the thermoelectric compound $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}\text{CoO}_2$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 71(2):491–497, 2002.
- [72] Jun Sugiyama, Changtai Xia, and Toshihiko Tani. Anisotropic magnetic properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$: Evidence for a spin-density-wave transition at 27 K. *Physical Review B*, 67(10), 2003.
- [73] R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, G. Schmerber, N. Viart, M. Drillon, A. Dinia, D. Muller, and J. J. Grob. Structural and magnetic properties of layered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films. *The European Physical Journal B*, 66(3):315–319, 2008.
- [74] Dominique Grebille, Sébastien Lambert, Françoise Bourée, and Václav Petříček. Contribution of powder diffraction for structure refinements of aperiodic misfit cobalt oxides. *Journal of Applied Crystallography*, 37(5):823–831, 2004.
- [75] Masahiro Shikano and Ryoji Funahashi. Electrical and thermal properties of single-crystalline $(\text{Ca}_{2\text{CoO}_3})_{0.7}\text{CoO}_2$ with a $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ structure. *Applied Physics Letters*, 82(12):1851, 2003.
- [76] P. Limelette, V. Hardy, P. Auban-Senzier, D. Jérôme, D. Flahaut, S. Hébert, R. Frésard, Ch. Simon, J. Noudem, and A. Maignan. Strongly correlated properties of the thermoelectric cobalt oxide $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. *Physical Review B*, 71(23), 2005.
- [77] K. Sugiura and H. Ohta. Thermoelectric properties of epitaxial films of layered cobalt oxides fabricated by topotactic ion-exchange methods. *International Conference on Thermoelectrics*, 2006.

- [78] T. Sun, H. H. Hng, Q. Y. Yan, and J. Ma. Enhanced high temperature thermoelectric properties of bi-doped c-axis oriented $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ thin films by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, 108(8):083709, 2010.
- [79] A. Sakai, Tsutomu Kanno, Satoshi Yotsuhashi, Akihiro Odagawa, and Hideaki Adachi. Control of epitaxial growth orientation and anisotropic thermoelectric properties of misfit-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films. *Jpn. J. Appl. Phys*, 44(30):966–969, 2005.
- [80] Gaojie Xu, Ryoji Funahashi, Masahiro Shikano, Ichiro Matsubara, and Yuqin Zhou. Thermoelectric properties of the bi- and na-substituted $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ system. *Applied Physics Letters*, 80(20):3760, 2002.
- [81] Y. Masuda, D. Nagahama, H. Itahara, T. Tani, W. S. Seo, and K. Koumoto. Thermoelectric performance of bi- and na-substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ improved through ceramic texturing. *Journal of Materials Chemistry*, 13(5):1094–1099, 2003.
- [82] Huangming Su, Yang Jiang, Xinzheng Lan, Xinmei Liu, Honghai Zhong, and Dabin Yu. $\text{Ca}_3 - \text{xbixco}_4\text{o}_9$ and $\text{ca}_1 - \text{ysmymno}_3$ thermoelectric materials and their power-generation devices. *physica status solidi (a)*, 208(1):147–155, 2011.
- [83] Priyanka Jood, Germanas Peleckis, Xiaolin Wang, and Shi Xue Dou. Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and $\text{Ca}_{2.8}\text{Bi}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films in their island formation mode. *Journal of Materials Research*, 28(14):1932–1939, 2013.
- [84] Chia-Jyi Liu, Pradipta K. Nayak, Zhi-Ru Lin, and Kai-Yi Jeng. The effects of sintering temperature on preparation, resistivity, and thermopower of c-axis oriented $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ films fabricated using sol-gel spin coating method. *Thin Solid Films*, 516(23):8564–8568, 2008.
- [85] Ryoji Funahashi, K. Mizuno, T. Kouushi, and M. Mikami. $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9/\text{La}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}\text{NiO}_3$ thermoelectric devices with high output power density. *Applied Physics Letters*, 85(6), 2004.
- [86] Siwen Li, Ryoji Funahashi, Ichiro Matsubara, Kazuo Ueno, Satoshi Sodeoka, and Hiroyuki Yamada. Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide materials $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.75$). *Chemistry of Materials*, 12(8):2424–2427, 2000.
- [87] Yuqin Zhou. Effect of grain size on electric resistivity and thermopower of $(\text{Ca}_{2.6}\text{Bi}_{0.4})\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ thin films. *Journal of Applied Physics*, 95(2):625, 2004.

- [88] Yuan-Hua Lin, Jinle Lan, Zhijian Shen, Yuheng Liu, Ce-Wen Nan, and Jing-Feng Li. High-temperature electrical transport behaviors in textured $\text{Ca}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{0.9}$ -based polycrystalline ceramics. *Applied Physics Letters*, 94(7):072107, 2009.
- [89] Choi Soon-mok, L. I.M. Chang-Hyun, and S. E.O. Won-Seon. High-temperature thermoelectric properties of the $\text{Ca}_{0.3-x}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{0.9}$ ($0 \leq x \leq 0.3$) system. *Journal of the Korean Physical Society*, 57(41):1054, 2010.
- [90] Matthias Schrade, Harald Fjeld, Terje G. Finstad, and Truls Norby. Electronic transport properties of $[\text{Ca}_{2-x}\text{Co}_{3-x}\text{O}_{10}]_q[\text{CoO}_2]$. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(6):2908–2918, 2014.
- [91] W. Koshibae and Tsutsui, K., Maekawa, S. Thermopower in cobalt oxides. *Physical Review B*, 62(11), 2000.
- [92] H. Karl, J. Hartmann, and B. Stritzker. In-plane lattice constant relaxation during laser ablation of ybco and yttria-stabilized zirconia. *Thin Solid Films*, 241(1-2):84–87, 1994.
- [93] Borgonovo Andrea Enrico, Dolci Marcello, CensiRachele, and Arnaboldi Oscar. Rehabilitation of a complex case with zirconium dental implants. *implants*, 3, 2012.
- [94] R. S. Lima and B. R. Marple. Nanostructured ysz thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects. *Materials Science and Engineering: A*, 485(1-2):182–193, 2008.
- [95] R. Hadar, D. Golodnitsky, H. Mazor, T. Ripenbein, G. Ardel, Z. Barkay, A. Gladkich, and E. Peled. Development and characterization of composite ysz-pei electrophoretically deposited membrane for li-ion battery. *The journal of physical chemistry. B*, 117(6):1577–1584, 2013.
- [96] Sanghun Jeon, Matsuda Takanori, Akira Unno, Kiyotaka Wasa, Yoko Ichikawa, and Hyunsang Hwang. Interfacial properties of a hetero-structure ysz/p-(100)si prepared by magnetron sputtering. *Vacuum*, 65(1):19–25, 2002.
- [97] H. G. Scott. Phase relationships in the zirconia-yttria system. *Journal of Materials Science*, 10(9):1527–1535, 1975.
- [98] E. H. Kisi and C. J. Howard. Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation. *Key Engineering Materials*, 153-154:1–36, 1998.

- [99] S. Heiroth, Th. Lippert, A. Wokaun, and M. Döbeli. Microstructure and electrical conductivity of ysz thin films prepared by pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, 93(3):639–643, 2008.
- [100] G. Soye, J. A. Eastman, L. J. Thompson, G.-R. Bai, P. M. Baldo, A. W. McCormick, R. J. DiMelfi, A. A. Elmustafa, M. F. Tambwe, and D. S. Stone. Grain-size-dependent thermal conductivity of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia films grown by metal-organic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, 77(8):1155, 2000.
- [101] M. Fischer. *Heteroepitaxie von Diamant auf Iridium/YSZ/Silizium: Untersuchungen zu Keimbildung, Wachstum und Schichteigenschaften: Dissertation*. 2013.
- [102] John W. Arblaster. Crystallographic properties of iridium. *Platinum Metals Review*, 54(2):93–102, 2010.
- [103] Y. Nakamura, Y. Matsufuji, and M. Inoue. Fabrication and properties of thermoelectric oxide thick films deposited with aerosol deposition method. *Journal of Physics: Conference Series*, 352:012026, 2012.
- [104] *Vakuumbeschichtung*. VDI, Düsseldorf, 1993.
- [105] R. Weiland, D. F. Lupton, B. Fischer, J. Merker, C. Scheckenbach, and J. Witte. High-temperature mechanical properties of the platinum group metals. *Platinum Metals Review*, 50(4):158–170, 2006.
- [106] Jer-shen Maa, Hong Ying, and Fengyan Zhang. Effect of temperature on etch rate of iridium and platinum in cf₄/o₂. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 19(4):1312, 2001.
- [107] M. Schreck, H. Roll, J. Michler, E. Blank, and B. Stritzker. Stress distribution in thin heteroepitaxial diamond films on ir/srtio₃ studied by x-ray diffraction, raman spectroscopy, and finite element simulations. *Journal of Applied Physics*, 88(5):2456, 2000.
- [108] S. Gsell, M. Fischer, R. Brescia, M. Schreck, P. Huber, F. Bayer, B. Stritzker, and D. G. Schlom. Reduction of mosaic spread using iridium interlayers: A route to improved oxide heteroepitaxy on silicon. *Applied Physics Letters*, 91(6):061501, 2007.
- [109] Milton Ohring, editor. *The Materials Science of Thin Films // The materials science of thin films*. Academic Press, Boston, 1992.
- [110] Dorothy M. Hoffman, Bawa Singh, and John H. Thomas. *Handbook of vacuum science and technology*. Academic Press, San Diego, CA, 1998.

- [111] Howard M. Smith and A. F. Turner. Vacuum deposited thin films using a ruby laser. *Applied Optics*, 4(1):147, 1965.
- [112] D.H.A. Blank, R.P.J. IJsselsteijn, P. G. Out, H.J.H. Kuiper, J. Flokstra, and H. Rogalla. High thin films prepared by laser ablation: material distribution and droplet problem. *Materials Science and Engineering: B*, 13(1):67–74, 1992.
- [113] Peter Schaaf. *Laser Processing of Materials*, volume 139. Springer, Heidelberg, 2010.
- [114] Robert Eason. *Pulsed laser deposition of thin films: Applications-led growth of functional materials*. Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 2007.
- [115] Chrisey, D.B., Hubler, G.H., Douglas B. Chrisey, and G. K. Hubler, editors. [*Pulsed Laser Deposition Of Thin Films // Pulsed laser deposition of thin films*. Wiley and J. Wiley, New York, ©1994.
- [116] Stephan Leitenmeier. *Zum Wachstum von Magnetooptischen Bismuthdotierten Seltenerdengranatfilmen: Dissertation*. 2007.
- [117] Satishchandra B. Ogale, editor. *Thin films and heterostructures for oxide electronics*. Multifunctional thin film series. Springer, New York, 2005.
- [118] Yi-Cheng Liou, Chi-Ting Wu, and Tzu-Chin Chung. Synthesis and microstructure of strtio3 and batio3 ceramics by a reaction-sintering process. *Journal of Materials Science*, 42(10):3580–3587, 2007.
- [119] G. Koster, L. Boike, G.j.h.m. Rjinders, H.A.D. Blank, and H. Rogalla. Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 73(20), 1998.
- [120] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, and H. Koinuma. Atomic control of the strtio3 crystal surface. *Science (New York, N.Y.)*, 266(5190):1540–1542, 1994.
- [121] M. Kawasaki, A. Ohtomo, T. Arakane, K. Takahashi, M. Yoshimoto, and H. Koinuma. Atomic control of strtio3 surface for perfect epitaxy of perovskite oxides. *Applied Surface Science*, 107:102–106, 1996.
- [122] Ju Hyung Suh, Yong Seok Lee, and Chan Gyung Park. Terrace formation of strtio3 (111) substrates for epitaxial thin film growth with various etching conditions. *Advanced Materials Research*, 26-28:1203–1206, 2007.

- [123] M. Kareev, S. Prosandeev, J. Liu, C. Gan, A. Kareev, J. W. Freeland, Min Xiao, and J. Chakhalian. Atomic control and characterization of surface defect states of TiO_2 terminated SrTiO_3 single crystals. *Applied Physics Letters*, 93(6):061909, 2008.
- [124] Gertjan Koster, Boike L. Kropman, Guus J.H.M. Rijnders, Dave H.A. Blank, and Horst Rogalla. Influence of the surface treatment on the homoepitaxial growth of SrTiO_3 . *Materials Science and Engineering: B*, 56(2-3):209–212, 1998.
- [125] SHOJI NISHIKAWA and SEISHI KIKUCHI. Diffraction of cathode rays by calcite. *Nature*, 122(3080):726, 1928.
- [126] Ayahiko Ichimiya and Philip I. Cohen. *Reflection high-energy electron diffraction*. Cambridge University Press, Cambridge, U.K. and New York, 2004.
- [127] J. J. Harris, B. A. Joyce, and P. J. Dobson. Oscillations in the surface structure of Sn -doped GaAs during growth by mbe. *Surface Science*, 103(1):L90–L96, 1981.
- [128] Wolfgang Braun. *Applied RHEED: Reflection high-energy electron diffraction during crystal growth*, volume v. 154 of *Springer tracts in modern physics*. Springer, Berlin and New York, 1999.
- [129] M. C. Sullivan, M. J. Ward, Araceli Gutiérrez-Llorente, Eli R. Adler, H. Joress, A. Woll, and J. D. Brock. Complex oxide growth using simultaneous in situ reflection high-energy electron diffraction and x-ray reflectivity: When is one layer complete? *Applied Physics Letters*, 106(3):031604, 2015.
- [130] J. H. Neave, P. J. Dobson, B. A. Joyce, and Jing Zhang. Reflection high-energy electron diffraction oscillations from vicinal surfaces—a new approach to surface diffusion measurements. *Applied Physics Letters*, 47(2):100, 1985.
- [131] G. Binnig and C. F. Quate. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933, 1986.
- [132] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe. Atomic force microscope—force mapping and profiling on a sub 100-Å scale. *Journal of Applied Physics*, 61(10):4723, 1987.
- [133] Franz J. Giessibl. Principle of nc-afm. pages 11–46.
- [134] Harald Ibach and Hans Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen ; mit 17 Tafeln und 100 Übungen*. Springer-Lehrbuch. Springer, Berlin [u.a.], 6. aufl edition, 2002.

- [135] Werner Massa. *Kristallstrukturbestimmung*. SpringerLink : Bücher. Vieweg+Teubner Verlag / Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, Wiesbaden, Wiesbaden, 7., aktualisierte auflage edition, 2011.
- [136] R. Jenkins and W. N. Schreiner. Considerations in the design of goniometers for use in x-ray powder diffractometers. *Powder Diffraction*, 1(04):305–319, 1986.
- [137] K. Kalantar-zadeh. *Nanotechnology-enabled sensors*. Springer, New York and London, 2007.
- [138] Lothar Spieß. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Studium. Teubner, Wiesbaden, 2., überarb. u. erw. aufl edition, 2008.
- [139] Terry L. Alford, Leonard C. Feldman, and James W. Mayer. *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*. Springer Science+Business Media, Inc., Boston, MA, 2007.
- [140] Wei-Kan Chu, James W. Mayer, and Marc-A. Nicolet. *Backscattering spectrometry*. Academic Press, New York, 1978.
- [141] Oliver Klein. *Transmissionselektronenmikroskopische Analysen zur Defektreduktion mittels SiNx Zwischenschichten in AlGaIn Heterostrukturen: Dissertation*. 2011.
- [142] Ludwig Reimer. *Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis*, volume v. 45 of *Springer series in optical sciences*. Springer, Berlin and New York, 2nd completely rev. and updated ed edition, ©1998.
- [143] L. Reimer and H. Kohl. *Transmission electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis*, volume 36 of *Springer series in optical sciences*. Springer, New York, 5. ed edition, 2008.
- [144] R. F. Egerton. *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM*. Springer Science+Business Media, New York, 2005.
- [145] Weili Zhou and Zhong Lin Wang. *Scanning microscopy for nanotechnology: Techniques and applications*. Springer, New York and London, 2007.
- [146] Keithley. Four-probe resistivity and hall voltage measurements with the model 4200-scs: Application note series: Number 2475, 2011.
- [147] Jonny Franke. *Charakterisierung von CoSb3-Schichten bei hohen Temperaturen: Masterarbeit*. 2013.

- [148] Y. F. Hu, E. Sutter, W. D. Si, and Qiang Li. Thermoelectric properties and microstructure of c-axis-oriented $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films on glass substrates. *Applied Physics Letters*, 87(17):171912, 2005.
- [149] Y. F. Hu, W. D. Si, E. Sutter, and Qiang Li. In situ growth of c-axis-oriented $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films on si (100). *Applied Physics Letters*, 86(8):082103, 2005.
- [150] S. J. Wang, C. K. Ong, S. Y. Xu, P. Chen, W. C. Tjiu, A. C.H. Huan, W. J. Yoo, J. S. Lim, W. Feng, and W. K. Choi. Electrical properties of crystalline ysz films on silicon as alternative gate dielectrics. *Semiconductor Science and Technology*, 16(3):L13–L16, 2001.
- [151] A. Ohtomo and H. Y. Hwang. Growth mode control of the free carrier density in SrTiO_3 films. *Journal of Applied Physics*, 102(8):083704, 2007.
- [152] K. Fukushima and S. Shibagaki. *Journal of Electroceramics*, 4(1suppl):81–90, 1999.
- [153] Hans J. Scheel. Historical aspects of crystal growth technology. *Journal of Crystal Growth*, 211(1-4):1–12, 2000.
- [154] Kensuke Fukushima and Shigeki Shibagaki. Nb doped SrTiO_3 thin films deposited by pulsed laser ablation. *Thin Solid Films*, 315(1-2):238–243, 1998.
- [155] Luke S.-J. Peng, X. X. Xi, Brian H. Moeckly, and S. P. Alpay. Strain relaxation during in situ growth of SrTiO_3 thin films. *Applied Physics Letters*, 83(22):4592, 2003.
- [156] S. Gsell, M. Fischer, R. Brescia, M. Schreck, P. Huber, F. Bayer, B. Stritzker, and D. G. Schlom. Reduction of mosaic spread using iridium interlayers: A route to improved oxide heteroepitaxy on silicon. *Applied Physics Letters*, 91(6):061501, 2007.
- [157] I. V. Vinarov. Modern methods of separating zirconium and hafnium. *Russian Chemical Reviews*, 36(7):522–536, 1967.
- [158] Thomas Kraus. *Laserablation von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Schichten: Struktur, Charakterisierung und thermoelektrische Eigenschaften: Diplomarbeit*. 2011.
- [159] T. Paulauskas and R. F. Klie. Characterization of thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ microstructure using transmission electron microscopy. *Journal of Undergraduate Research*, (5), 2011.
- [160] T. Kraus, A. Griesser, O. Klein, M. Fischer, M. Schreck, and H. Karl. Yttria-stabilized zirconia buffered silicon to optimize in-plane electrical conductivity of $[\text{Ca}_{2\text{CoO}_3}]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ thin films. *Applied Physics Letters*, 104(18):183104, 2014.

- [161] H. Eng, W. Prellier, S. Herbert, Dominique Grebille, L. Mechin, and B. Mercey. Influence of pulsed laser deposition growth conditions on the thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 97(013706), 2005.
- [162] Hiromichi Ohta, Kenji Sugiura, and Kunihiro Koumoto. Recent progress in oxide thermoelectric materials: p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and n-type SrTiO_3 (-). *Inorganic chemistry*, 47(19):8429–8436, 2008.
- [163] G. D. Tang, H. H. Guo, T. Yang, D. W. Zhang, X. N. Xu, L. Y. Wang, Z. H. Wang, H. H. Wen, Z. D. Zhang, and Y. W. Du. Anisotropic thermopower and magnetothermopower in a misfit-layered calcium cobaltite. *Applied Physics Letters*, 98(20):202109, 2011.
- [164] da Silva, Luciana W. and Massoud Kaviani. Micro-thermoelectric cooler: interfacial effects on thermal and electrical transport. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 47(10-11):2417–2435, 2004.
- [165] Kunihiro Koumoto, Yifeng Wang, Ruizhi Zhang, Atsuko Kosuga, and Ryoji Funahashi. Oxide thermoelectric materials: A nanostructuring approach. *Annual Review of Materials Research*, 40(1):363–394, 2010.
- [166] Chang-Hyun Lim, Soon-Mok Choi, Won-Seon Seo, Myung-Hyun Lee, Kyu Hyoun Lee, and Hyung-Ho Park. A study of electrodes for thermoelectric oxides. *Electronic Materials Letters*, 9(4):445–449, 2013.
- [167] V. K. Nagareddy, I. P. Nikitina, D. K. Gaskill, J. L. Tedesco, R. L. Myers-Ward, C. R. Eddy, J. P. Goss, N. G. Wright, and A. B. Horsfall. High temperature measurements of metal contacts on epitaxial graphene. *Applied Physics Letters*, 99(7):073506, 2011.
- [168] Kouhei Takahashi, Tsutomu Kanno, Akihiro Sakai, Hideaki Adachi, and Yuka Yamada. Large crystallographic orientation tilting induced by postoxidation annealing in layered cobaltite Ca_xCoO_2 thin films. *Crystal Growth & Design*, 12(4):1708–1712, 2012.
- [169] W. Wong-Ng, M. D. Vaudin, M. Otani, N. D. Lowhorn, Y. F. Hu, Q. Li, and B. He. Texture and phase analysis of a $\text{Ca}_{3.5}\text{Co}_4\text{O}_{9.5}$ (100) thermoelectric film. *Journal of Applied Physics*, 102(3):033520, 2007.
- [170] Ting Sun, Huey Hoon Hng, Qingyu Yan, and Jan Ma. Effects of pulsed laser deposition conditions on the microstructure of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin films. *Journal of Electronic Materials*, 39(9):1611–1615, 2010.
- [171] P. Brinks. *Size effects in thermoelectric cobaltate heterostructures*. 2014.

- [172] H. SCHUBERT. Anisotropic thermal expansion coefficients of Y_2O_3 -stabilized tetragonal zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 69(3):270–271, 1986.
- [173] Yasumasa Okada and Yozo Tokumaru. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K. *Journal of Applied Physics*, 56(2):314, 1984.
- [174] F. Hörmann, H. Roll, M. Schreck, and B. Stritzker. Epitaxial Ir layers on SrTiO_3 as substrates for diamond nucleation: deposition of the films and modification in the CVD environment. *Diamond and Related Materials*, 9(3-6):256–261, 2000.
- [175] Wenfeng Xiang, Seokjoon Oh, Hyejung Choi, Rui Dong, Dongsoo Lee, Dongjun Seong, and Hyunsang Hwang. Structural and electrical properties of epitaxial Nb-doped SrTiO_3 film deposited on Si (100) substrate. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(6):H517, 2007.
- [176] G. Delhaye, M. El Kazzi, M. Gendry, G. Hollinger, and Y. Robach. Hetero-epitaxy of SrTiO_3 on Si and control of the interface. *Thin Solid Films*, 515(16):6332–6336, 2007.
- [177] Wen-Ching Shih and Wei-Hong Yang. Preparation of c-axis textured SrTiO_3 thin films on Si(100) substrates by pulsed laser deposition process. *Physica B: Condensed Matter*, 405(1):234–238, 2010.
- [178] G. J. Yong, Rajeswari M. Kolagani, S. Adhikari, W. Vanderlinde, Y. Liang, K. Muramatsu, and S. Friedrich. Thermal stability of $\text{SrTiO}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ interfaces at intermediate oxygen pressures. *Journal of Applied Physics*, 108(3):033502, 2010.
- [179] Natkrita Prasertsopha, Supree Pinitsoontorn, Teerasak Kamwanna, Nonglak Meethong, Shufen Fan, Li Ping Tan, Ting Sun, and Huey Hoon Hng. Improvement of electrochemical properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ as anode materials for lithium-ion batteries by Cr doping. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19(4):1197–1202, 2015.
- [180] Xue-Bin Zhu, Shu-Lei Chou, Lin Wang, Qi Li, Dong-Qi Shi, Jia-Zhao Wang, Zhi-Xin Chen, Yu-Ping Sun, Hua-Kun Liu, and Shi-Xue Dou. Self-oriented $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thin film as an anode material for enhanced cycling stability of lithium-ion batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12(9):A176, 2009.